

# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ Ι – ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας

# ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

# ΠΙΕΡΙΝΑ ΤΖΟΥΛΙΑ ΒΑΜΒΑΚΑΡΗ

ΔΙΠΛ. ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΜΠ ΜΒΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

AOHNA 2015

#### ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αθηνά Παππά, Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ (επιβλέπουσα) Νικόλαος Τζαμτζής-Πιλάλης, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ Φραγκίσκος Κολίσης, Καθηγητής ΕΜΠ

#### ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ιωάννης Ζιώμας, Καθηγητής ΕΜΠ Αικατερίνη Χαραλάμπους, Καθηγήτρια ΕΜΠ Σωτήριος Τσιβιλής, Καθηγητής ΕΜΠ Φραγκίσκος Κολίσης, Καθηγητής ΕΜΠ Αθηνά Παππά, Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ Νικόλαος Τζαμτζής-Πιλάλης, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ Κωνσταντίνος Κορδάτος, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202).

# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	iii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iv
SUMMARY	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	xxiii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΝΝΟΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΤΟΥΣ	xxiv

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ
2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ2
3 ΣΤΟΧΟΙ - ΒΑΣΙΚΗ ΙΔΕΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ
4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ-ΠΑΡΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ6
5 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ10
5.1 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ10
5.2 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ /ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΠΕΔΙΟΥ - ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ (FIELD MASS SPECTROMETRY – PROCESS MASS SPECTROMETRY)
5.3 ΠΑΛΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ ΣΤΟ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΜΑΖΑΣ21
5.4 ΥΨΗΛΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (HIGH SPEED GAS CHROMATOGRAPHY)26
5.5 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ: ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΟΙΚΙΑΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ ΚΟΥΖΙΝΑΣ
5.5.1 Κριτήρια επιλογής διεργασίας πιλοτικής εφαρμογής
5.5.2 Η διεργασία της κομποστοποίησης32
5.5.3 Ανάλυση και σχολιασμός των βασικών παραμέτρων της διεργασίας της κομποστοποίησης
5.6 ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΠΟΕ) – VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOCs)41
5.7 ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ (DATA VISUALIZATION)44
6 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ48
6.1 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ52

6.2 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΙΛΟΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ5
7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ6
7.1 ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ6
7.1.1 Σκοπός-Υλικά-Όργανα-Μεθοδολογία6
7.1.2 Αποτελέσματα6
7.2 ΠΡΩΤΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ: Μετρήσεις πραγματικού χρόνου (real time) με τ εργαστηριακό πρότυπο Παλμικής Δειγματοληψίας / Φασματομετρίας Μάζας (PS/MS)7
7.2.1 Σκοπός – Υλικά – Όργανα - Μεθοδολογία7
7.2.2 Αποτελέσματα
7.2.3 Συμπεράσματα πρώτου πειραματικού κύκλου14
7.3 ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ: Μετρήσεις πραγματικού χρόνου (real time) με τ εργαστηριακό πρότυπο Παλμικής Δειγματοληψίας / Αέριας Χρωματογραφίας/ Φασματομετρία Μάζας (PS/GC/MS)14
7.3.1 Σκοπός – Υλικά – Όργανα – Μεθοδολογία14
7.3.2 Αποτελέσματα14
7.3.3 Χρωματογραφικός διαχωρισμός20
7.3.4 Συμπεράσματα δεύτερου πειραματικού κύκλου21
8 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ
9 ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ22
10 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ
11 ВІВЛІОГРАФІА22

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: Δημοσιεύσεις	230
Δημοσιεύσεις σε διεθνή έγκριτα επιστημονικά περιοδικά	230
Διεθνή συνέδρια	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: Σχετικά φάσματα μάζας	231

### ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου και είχε ως αντικείμενο την ανάπτυξη μίας αναλυτικής τεχνικής φασματομετρίας μάζας για παρακολούθηση και έλεγχο διεργασιών με εφαρμογή σε πιλοτική κομποστοποίηση.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πρωτίστως την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα Αθηνά Παππά για την ανάθεση του θέματος, την επίβλεψη και την καθόδηγησή της σε όλη της διάρκεια της εκπόνησης της Διδακτορικής Διατριβής.

Θα ήθελα να απευθύνω θερμές ευχαριστίες στον Καθηγητή κ. Φραγκίσκο Κολίση και στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Νικόλαο Τζαμτζή-Πιλάλη οι οποίοι ως μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής μου παρείχαν πολύτιμη υποστήριξη. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής και συγκεκριμένα τον Καθηγητή κ. Ιωάννη Ζιώμα, την Καθηγήτρια κα Αικατερίνη Χαραλάμπους, τον Καθηγητή κ. Σωτήριο Τσιβιλή και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο για την τιμή που μου έκαναν να συμμετέχουν σε αυτήν.

Θερμά ευχαριστώ την Δρ. Χημικό Μηχανικό κα Κατερίνα Μικέδη για την πολύτιμη συνεργασία της στην διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων καθώς και τον κ. Αβραάμ Αβραμίδη για την εξαιρετική, εξειδικευμένη τεχνική εργασία στα πλαίσια της κατασκευής του βιοαντιδραστήρα και της συναρμολόγησης του συνοδευτικού του εξοπλισμού. Θερμές ευχαριστίες στον Δρ. Χημικό Μηχανικό κ. Γεώργιο Πάλλη και στον Δρ. Χημικό Μηχανικό κ. Αγάπιο Αγαπίου για την συμβολή τους στην συζήτηση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Επίσης, ευχαριστώ πολύ την Υποψήφια Διδάκτορα κα Ελένη Ζορμπά και τον κ. Γεώργιο Ψαρρά για την συνεργασία στω πειραματικών μετρήσεων καθώς και τον συνεργασία στης συναρμολόγησης του συνοδευτικού του εξοπλισμού. Θερμές ευχαριστίες στον Δρ. Χημικό Μηχανικό κ. Γεώργιο Πάλλη και στον Δρ. Χημικό Μηχανικό κ. Αγάπιο Αγαπίου για την συμβολή τους στην συζήτηση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Επίσης, ευχαριστώ πολύ την Υποψήφια Διδάκτορα κα Ελένη Ζορμπά και τον κ. Γεώργιο Ψαρρά για την συνεργασία σε τμήματα των πειραματικών μετρήσεων και την οπτικοποίηση των δεδομένων αντιστοίχως.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας για την παροχή της εργαστηριακής υποδομής, τις χρήσιμες επιστημονικές συζητήσεις και συμβουλές που έλαβα από μέλη του προσωπικού του καθώς επίσης και για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω την Διδακτορική μου Διατριβή.

Η Διδακτορική Διατριβή χρηματοδοτήθηκε από το ερευνητικό έργο "DARIUS: Deployable SAR Integrated Chain with Unmanned Systems" (7<sup>°</sup> Πρόγραμμα Πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Κοινότητας).

Τέλος, θα ήθελα να αφιερώσω την παρούσα Διδακτορική Διατριβή στην οικογένειά μου που αποτελεί σταθερό στυλοβάτη κάθε προσπάθειάς μου καθώς και πηγή ενθάρρυνσης και έμπνευσης για κάθε βήμα προόδου στην προσωπική και επαγγελματική μου ζωή.

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο (real time monitoring) των διεργασιών χημικών ή βιοχημικών είναι ένα πεδίο που συνδέει την αναλυτική χημεία με την χημική μηχανική και ιδιαίτερα τον έλεγχο διεργασιών. Η παρακολούθηση μιας χημικής ή βιοχημικής διεργασίας είναι παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την απόδοση, το κόστος και την αριστοποίηση της διεργασίας. Διάφορες αναλυτικές χημικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση διεργασιών. Εξ αυτών η αέρια χρωματογραφία και η φασματομετρία μάζας αποτελούν τις κατεξοχήν μεθόδους για την παρακολούθηση διεργασιών στις οποίες παράγονται ή χρησιμοποιούνται αέρια ή πτητικές οργανικές ενώσεις.

Βασικός στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη αναλυτικής τεχνικής φασματομετρίας μάζας διεργασιών με υψηλές επιδόσεις (performance) και απόδοση (efficiency), για την παρακολούθηση (on line monitoring) σε πραγματικό χρόνο και τον έλεγχο βιοχημικής διεργασίας μέσω των εκλυόμενων αερίων και πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs).

Επιμέρους σκοποί είναι:

- Η ανάπτυξη ενός εργαστηριακού προτύπου συστήματος που θα δοκιμαστεί σε συνθήκες σχεδόν πραγματικές (proof of concept). Το πρότυπο σύστημα θα αποτελείται από τα εξής υποσυστήματα: εισαγωγής δείγματος, χρωματογραφικής στήλης, πηγής ιόντων, αναλυτή μαζών και ανιχνευτή.
- Η αξιολόγηση της τεχνικής της παλμικής δειγματοληψίας ως τμήμα του εν λόγω συστήματος.
- 3. Η αξιολόγηση της τεχνικής της «υψηλής ταχύτητας χρωματογραφίας» (high speed chromatography) ως υποσύστημα διαχωρισμού αερίων και πτητικών οργανικών ενώσεων πριν την εισαγωγή τους στο φασματόμετρο μάζας.
- 4. Η επιλογή, σχεδιασμός και ανάπτυξη βιοαντιδραστήρα σε πιλοτική/εργαστηριακή κλίμακα κατάλληλου για συνεχή παραγωγή αερίων και πτητικών οργανικών ενώσεων τα οποία και θα παρακολουθεί σε πραγματικό χρόνο το εργαστηριακό πρότυπο σύστημα.
- 5. Η διερεύνηση και ανάπτυξη τεχνικών οπτικοποίησης μεγάλου όγκου δεδομένων (BIG DATA) με σκοπό την ανάπτυξη κατάλληλων διαγραμμάτων παρακολούθησης της ομαλής πορείας της διεργασίας.

Στην διδακτορική αυτή διατριβή επιδιώκεται η ανάπτυξη μιας μεθόδου παρακολούθησης διεργασιών σε πραγματικό χρόνο και για τον λόγο αυτό επιλέγεται η βιοχημική διεργασία της κομποστοποίησης προκειμένου να αναπτυχθεί και δοκιμαστεί μία τέτοια μέθοδος.

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκαν τρεις πειραματικοί κύκλοι:

- Προπαρασκευαστικός κύκλος πειραμάτων
- Πρώτος πειραματικός κύκλος: Μετρήσεις πραγματικού χρόνου (real time) με το εργαστηριακό πρότυπο Παλμικής Δειγματοληψίας / Φασματομετρίας Μάζας (PS/MS)

Δεύτερος πειραματικός κύκλος: Μετρήσεις πραγματικού χρόνου (real time) με το εργαστηριακό πρότυπο Παλμικής Δειγματοληψίας / Αέριας Χρωματογραφίας/
 Φασματομετρίας Μάζας (PS/GC/MS)

Στα πλαίσια του προπαρασκευαστικού κύκλου πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις πτητικών οργανικών ενώσεων σε εμπορικούς κάδους οικιακών απορριμμάτων με διαφορετικά είδη αερισμού (καθόλου αερισμός, ελαφρύς αερισμός μέσω διάχυσης, εξαναγκασμένος αερισμός). Ο σκοπός του προπαρασκευαστικού κύκλου συνοψίζεται στα εξής:

α) Μία πρώτη προσέγγιση της διεργασίας της κομποστοποίησης όσον αφορά στα θέματα επιλογής υποστρώματος, κομποστοποιητή , συνθηκών λειτουργίας (λ.χ. αερισμός).

β) Προσδιορισμός κατηγοριών ή μεμονωμένων ενώσεων χαρακτηριστικών των σταδίων κομποστοποίησης, αερόβιας ή αναερόβιας διεργασίας ή μη ομαλής λειτουργίας του κομποστοποιητή.

Για την μέτρηση των πτητικών οργανικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος SPME-GC-MS (Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry/ Μικροεκχύλιση σε στερεά κατάσταση-Αέρια Χρωματογραφία-Φασματομετρία μάζας). Οι πτητικές οργανικές ενώσεις που εντοπίστηκαν με συχνότητα ευρέσεως πάνω από 50% (των εξετασθέντων δειγμάτων) είναι τα τερπένια και τερπενοειδή (π.χ. β-μυρσένιο, d3-καρένιο,d-λεμονένιο, α-πινένιο, α-τερπινολένιο), οι εστέρες (π.χ. αιθυλεστέρας του οξικού οξέος), οι κετόνες (π.χ. 2-προπανόνη), τα αλκάνια (π.χ. δεκάνιο), οι αρωματικές ενώσεις (π.χ. βενζόλιο) και τα σουλφίδια (διμέθυλο-δισουλφίδιο). Συμπερασματικά, ο αερισμός μέσω διάχυσης και ιδιαίτερα ο εξαναγκασμένος αερισμός δημιουργεί αερόβιες συνθήκες, ευνοεί την δράση των μικροοργανισμών στην διαδικασία κομποστοποίησης και αυξάνει τον ρυθμό έκλυσης αερίων και ΠΟΕ.

Οι σκοποί του πρώτου πειραματικού κύκλου ήταν οι εξής:

α) Η δοκιμή του πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης σε συνεχή (24X7) λειτουργία και ο έλεγχος των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε αυτόν.

β) Ο έλεγχος αν οι μάζες (m/z) αντιπροσωπευτικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στον προπαρασκευαστικό κύκλο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μετρήσεις πραγματικού χρόνου.

γ) Η σύνδεση των παραπάνω μαζών με στάδια διεργασιών, με φυσιολογική ή μη λειτουργία του αντιδραστήρα.

δ) Η μελέτη των επιδόσεων και της απόδοσης της παλμικής δειγματοληψίας όταν συνδεθεί με το φασματόμετρο μάζας (PS/MS) μέσω μίας αδρανοποιημένης τριχοειδούς στήλης (που λειτουργεί μόνο ως απλή γραμμή μεταφοράς).

Οι σκοποί του δεύτερου πειραματικού κύκλου ήταν οι εξής:

α) Η επανάληψη των διαδικασιών και της πειραματικής λειτουργίας του πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης.

β) Η σύνδεση μαζών με στάδια της κομποστοποίησης ή με μη ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα.

γ) Η μελέτη των επιδόσεων και της απόδοσης της παλμικής δειγματοληψίας όταν συνδεθεί με το φασματόμετρο μάζας μέσω μίας χρωματογραφικής στήλης (PS/GC/MS).

Τα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής αναφέρονται στην συνέχεια:

- Το σύστημα PS/GC/MS είχε πολύ καλή σταθερότητα και επαναληψιμότητα στην διάρκεια και των δύο πειραματικών κύκλων διάρκειας δύο εβδομάδων έκαστος.
   Συνολικά το σύστημα ήταν σε συνεχή λειτουργία επί περίπου δύο μήνες.
- Το σύστημα παλμικής δειγματοληψίας έδειξε ικανοποιητικά χαρακτηριστικά σε ότι αφορά την δειγματοληψία που γενικά ήταν μη ισοκινητική και με ταχύτητα ροής δείγματος μεγαλύτερη στον μεσαίο σωλήνα (σε σχέση με την ταχύτητα εντός της τριχοειδούς στήλης) με αποτέλεσμα τον σχετικό «εμπλουτισμό» του αέριου δείγματος που εισέρχεται στο φασματόμετρο μάζας με μεγαλύτερου μοριακού βάρους ενώσεις.
- Ο ελάχιστος χρόνος δειγματοληψίας 1 sec ήταν σχετικά ικανοποιητικός για «υψηλής ταχύτητας χρωματογραφία» (high speed chromatography) δηλαδή για συνολικό χρωματογράφημα λίγων λεπτών (3-4 min ή 180-240 sec). Για «ταχύτατη χρωματογραφία» (fast chromatography) δηλαδή συνολικό χρόνο χρωματογραφήματος 1 sec χρειάζονται χρόνοι δειγματοληψίας της τάξης των 10 msec.
- Οι ρυθμοί ροών που χρησιμοποιήθηκαν στο σύστημα παλμικής δειγματοληψίας επιτρέπουν δυναμική παρακολούθηση του είδους και της συγκέντρωσης των αερίων και πτητικών αλλά δυσκολεύουν την γρήγορη εναλλαγή από δειγματοληψία σε μη δειγματοληψία και επομένως δημιουργούν «ψευδοκορυφές» ειδικά στην περίπτωση αδρανούς (deactivated) χρωματογραφικής στήλης και υψηλών θερμοκρασιών στήλης.
- Είναι δυνατή η χρωματογραφική ανάλυση με χρωματογραφικές κορυφές της τάξης των δευτερολέπτων, διαχωρισμό 5-10 κορυφών σε περίπου ένα λεπτό (ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός στους 90°C). Ο χρόνος αυτός γινόταν 3,5 λεπτά (min) όταν η θερμοκρασία της χρωματογραφικής στήλης ήταν 50°C με παράλληλη σημαντική βελτίωση της διαχωριστικής ικανότητας. Ο διαχωρισμός για στήλη μέτριας πολικότητας (μήκους περίπου 2 μέτρων) ευνοείται σε θερμοκρασίες χαμηλές (ισοθερμοκρασιακή χρωματογραφία στους 50°C).
- Η παρακολούθηση μέσω του φασματόμετρου του προφίλ του He (φέρον αέριο) και Ar (αέρας δειγματοληψίας) κατά την εναλλαγή από από δειγματοληψία σε μη δειγματοληψία έδειξε ικανοποιητικό έλεγχο του συστήματος που οδήγησε σε αξιόπιστα αποτελέσματα.

 Οι παρακάτω μάζες (m/z) χρησιμοποιήθηκαν στην πραγματικού χρόνου παρακολούθηση του αντιδραστήρα κομποστοποίησης:

ΕΝΩΣΗ ή ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΕΝΩΣΕΩΝ	MAZA
Не	4
<b>O</b> <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	16
H <sub>2</sub> O	18,17
NH <sub>3</sub>	17
<b>CO</b> , N <sub>2</sub>	28
H <sub>2</sub> S	34
Ar	40
SO <sub>2</sub> (ή -S-S-)	64
αλειφατικοί Η/C	43,57
τερπένια και τερπενοειδή	43,59,71,91,93,105,107,121,136
αλκυλ-αρωματικά	91
οξικό οξύ	59,60
λεμονένιο	68,136
λιγνίνη (από χαρτί/ξύλο), φουράνια	138
ακετόνη	58
μεθυλεστέρας οξικού οξέος	74
φαινόλες	94,107,121
διμεθυλο-δισουλφίδιο	94

Η χαμηλή διαχωριστική ικανότητα του τετράπολου φίλτρου μαζών δεν επέτρεψε τον διαχωρισμό και την ταυτοποίηση ενώσεων που αντιστοιχούν στις μάζες 16,17,28 ώστε να παρακολουθείται το μεθάνιο, η αμμωνία και το μονοξείδιο του άνθρακα αξιόπιστα. Η χρήση αναλυτή μαζών χρόνου πτήσεως μπορεί να επιλύσει το θέμα αυτό. Για άλλα αέρια καθώς και ΠΟΕ διαχωρισμός και ταυτοποίηση μπορεί να γίνει με επιλογή κατάλληλων χρωματογραφικών συνθηκών καθώς και κατάλληλης χρωματογραφικής στήλης.

 Το σύστημα σε ότι αφορά στην παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο των διεργασιών και των προϊόντων ενός αντιδραστήρα κομποστοποίησης αποδείχθηκε ότι μπορεί να αναγνωρίσει και να παρακολουθήσει τις διαφορετικές φάσεις των βιοχημικών αντιδράσεων, να εντοπίσει διαταραχές στην παροχή αέρα και την θέρμανση του υποστρώματος και να παρακολουθήσει την έκλυση αερίων και ΠΟΕ.

#### **SUMMARY**

Process monitoring is a field that can connect analytical chemistry with process control. Process monitoring has significant impacts in the yield, costs and process optimization. Various analytical chemistry methods have been used in process monitoring. Gas chromatography and mass spectrometry seem quite relevant for monitoring a process in which gases or VOCs are evolved.

The present PhD thesis aims at developing a high performance and efficient mass spectrometric method for on-line monitoring of bioprocesses through monitoring of the evolved gases and VOCs.

A combined system that consists of pulsed sampling system, capillary column as transfer line and mass spectrometer was used for online monitoring of complicated mixtures of gases and VOCs produced in a bioreactor during composting of green kitchen waste.

The objectives of the PhD thesis include the following:

- 1. Development of *proof of concept* lab prototype.
- 2. Validation of a pulsed sampling method as part of this prototype.
- 3. Validation of a high speed GC that is also part of the prototype.
- 4. Selection, design and development of a bioprocess that will be the test-bed of the prototype.
- 5. Development of chemometrics-based big data visualization tool with the scope of creating "screens" for monitoring the process.

The bioprocess selected in the present PhD thesis was green kitchen waste composting which is an ideal *test-bed* for testing Mass Spectrometry based systems in online monitoring of complicated mixtures of gases and VOCs.

In the framework of the present PhD thesis, three experimental cycles were carried out:

- Preparatory experimental cycle: Monitoring of VOCs emitted from green kitchen waste in commercial household waste bins with different aeration conditions (no aeration, diffusion-based aeration, enforced aeration).
- First experimental cycle: Real time measurements with the lab prototype *Pulsed Sampling/ Mass Spectrometry (PS/MS)*
- Second experimental cycle: Real time measurements with the lab prototype *Pulsed* Sampling /Gas Chromatography/Mass Spectrometry (PS/GC/MS)

As part of the preparatory experimental cycle controlled field experiments were carried out for monitoring the emissions of three plastic commercial household waste bins, which were adapted for studying the effect of aeration process in the evolved volatiles, during house storing of food waste for two weeks, prior to collection. Three experimental scenarios were examined based on no aeration, diffusion-based aeration and enforced. The monitoring of Volatile Organic Compounds (VOCs) emitted from organic household kitchen waste was performed using Solid Phase

Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (SPME-GC-MS) analysis. The most frequent VOCs identified over the compost waste, showing over 50% appearance in all examined samples, were terpenes (e.g. di-limonene, beta-myrcene, delta-3-carene, alpha-pinene, alpha-terpinolene, linalool, etc.), sulfides (dimethyl disulfide), aromatics (benzene, 1-methyl-2-(2-propenyl)), alkanes (e.g. decane, dodecane), ketones (2-propanone), esters (e.g. acetic acid ethyl ester, acetic acid methyl ester) and alcohols (e.g. 3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)). Aeration of waste bins enhanced the volatilization process and resulted in higher profiles of VOCs.

As part of the first and second experimental cycle the interface of the pulsed sampling system with the mass spectrometer was investigated. The general conclusions of these two experimental cycles are summarized in the following:

• The system used for online monitoring showed robustness operating for up to 15 days with no interruptions. It is capable of providing information regarding system operation, potential malfunctions and monitoring the process.

CHEMICAL COMPOUND/CLASSES	MASS
Не	4
<b>O</b> <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	16
H <sub>2</sub> O	18,17
NH <sub>3</sub>	17
<b>CO</b> , N <sub>2</sub>	28
H <sub>2</sub> S	34
Ar	40
SO <sub>2</sub> (ή -S-S-)	64
Aliphatic H/C	43,57
Terpenes and terpenoids	43,59,71,91,93,105,107,121,136
Alkyl-aromatics	91
Acetic acid	59,60
di-limonene	68,136
lignin, furans	138
2-propanone	58
Acetic acid methyl ester	74
phenols	94,107,121
dimethyl-disulfide	94

• The following masses (m/z) were used for real time monitoring of the bioreactor:

The combined system had long term stability and robust operation together with significant separation capability when the transfer line was a coated capillary column. High speed chromatography was possible especially at relatively low temperatures that are matching requirements of bioprocesses. It appeared that the optimum separation was achieved at temperatures as low as 50°C.

- Using uncoated transfer line allows for very fast analysis of gases and VOCs with almost no separation. Additional software may be needed (e.g. chemometrics) for resolving overlapping peaks. From the process control point of view it is important that it can provide very fast monitoring cycles. Coated transfer line has the advantage of chromatographic separation in reasonable monitoring cycles. Optimization of sampling system will allow for reduction of monitoring cycle time.
- The system was capable of detecting reactor events and system malfunctions and of providing analytical information regarding evolved gases and VOCs. Contour plots were developed that visualize and effectively capture the important information in voluminous data originated from continuous (24x7) online monitoring of the bioreactor.

# καταλογός πινακών

Πίνακας 5.1: Οι εφαρμογές της φασματομετρίας μάζας σε συνδυασμό με τις απαιτούμενες
τεχνικές17
Πίνακας 5.2: Βασικές έννοιες και εξισώσεις της αέριας χρωματογραφίας στα πλαίσια της
διδακτορικής διατριβής26
Πίνακας 5.3: Συσχέτιση τύπων και ομάδων ΠΟΕ με απόδοση διεργασιών, υγιεινή και ασφάλεια,
περιβάλλον43
Πίνακας 6.1: Παρουσίαση των τμημάτων του συστήματος PS/GC/MS και των λειτουργιών τους52
Πίνακας 6.2: Τεχνική περιγραφή πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης και συνοδευτικού
εξοπλισμού58
Πίνακας 7.1: VOCs με υψηλή συχνότητα εμφάνισης σε όλα τα δείγματα
Πίνακας 7.2: VOCs με υψηλή συχνότητα εμφάνισης στα τρία σενάρια αερισμού68
Πίνακας 7.3: Κατηγορίες ενώσεων που εντοπίστηκαν στην παρούσα μελέτη (μετρήσεις
προπαρασκευαστικού πειραματικού κύκλου) και στην βιβλιογραφία
Πίνακας 7.4: Σύνθεση υποστρώματος πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης πρώτου
πειραματικού κύκλου
Πίνακας 7.5: Διαδικασίες πρώτου πειραματικού κύκλου
Πίνακας 7.6: Πρωτόκολλο πειραματικών μετρήσεων πρώτου πειραματικού κύκλου
Πίνακας 7.7: Μάζες που χρησιμοποιούνται στο SIM (πρώτου πειραματικού κύκλου) και με ποιές
ενώσεις ή κατηγορίες ενώσεων συσχετίζονται121
Πίνακας 7.8: Σύνθεση υποστρώματος οικιακών απορριμμάτων κουζίνας δεύτερου πειραματικού
κύκλου143
Πίνακας 7.9: Διαδικασίες πειραματικών μετρήσεων δεύτερου πειραματικού κύκλου145
Πίνακας 7.10: Πρωτόκολλο πειραματικών μετρήσεων δεύτερου κύκλου
Πίνακας 7.11: Μάζες που χρησιμοποιούνται στο SIM (δεύτερου πειραματικού κύκλου) και με ποιές
ενώσεις ή κατηγορίες ενώσεων συσχετίζονται182
Πίνακας 7.12: Χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων και ΠΟΕ
Πίνακας 8.1: Οι μάζες (m/z) που χρησιμοποιήθηκαν στην πραγματικού χρόνου παρακολούθηση
του αντιδραστήρα κομποστοποίησης

#### καταλογός σχηματών

Σχήμα 5.1: Η εξίσωση Van Deemter σε διάγραμμα: η ταχύτητα της κινητής φάσης (mobile phase συναρτήσει του ύψους μιας θεωρητικής πλάκας (height of theoretical plate) velocity) (πηγή:http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical Chemistry/Analytical Chemistry 2.0/12 Chromatog raphic and Electrophoretic Methods/)......29 Σχήμα 5.2: Ρυθμός ανάπτυξης κατηγοριών μικροοργανισμών (ψυχρόφιλοι, μεσόφιλοι, θερμόφιλοι, υπερθερμόφιλοι) ανά επίπεδο θερμοκρασίας (Πηγή: http://academic.pgcc.edu/)....34 Σχήμα 5.3: Φάσμα μαζών λεμονενίου (C10H16) ......44 Σχήμα 5.4: Διάγραμμα SIM για την μάζα 68 (από τον δεύτερο πειραματικό κύκλο, 7/7/2014, ώρα 16:10)......45 Σχήμα 5.5: Τρισδιάστατο διάγραμμα (από τον δεύτερο πειραματικό κύκλο, 10/7/2014, ώρα 14:16) Σχήμα 5.6: Contour plot (από τον δεύτερο πειραματικό κύκλο, 07/07/2014, ώρα 16:10) ......47 Σχήμα 7.1: Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ΠΟΕ (VOCs) που εκλύονται από τροποποιημένο κάδο απορριμμάτων μετά από 5 μέρες φύλαξη. Οι αριθμημένες κορυφές αντιστοιχούν στα VOCs: (1) 2-προπανόνη, (2) μεθυλεστέρας οξικού οξέος, (3) 2-μέθυλο φουράνιο, (4) αιθυλεστέρας οξικού οξέος , (5) διμεθυλο-δισουλφίδιο, (6) 3-υδρόξυ-2-βουτανόνη, (7) απινένιο, (8) σαβινένιο, (9) β-μυρσένιο, (10) d-λεμονένιο, (11) β-φελλανδρένιο, (12) λιναλοόλη.....65 Σχήμα 7.2: Παράμετροι που συνδέονται με τις διεργασίες που διεξάγονται στους τροποποιημένους κάδους απορριμμάτων για τα τρία είδη αερισμού (ΝΑ, DA, EA1 & EA2). (a) Συγκέντρωση(%) CO<sub>2</sub> στον υπερκείμενο αέρα ανά ημέρα, (b) Συγκέντρωση (%) Ο2 στον υπερκείμενο αέρα ανά ημέρα, (c)Συγκέντρωση (ppm) H<sub>2</sub>S στον υπερκείμενο αέρα ανά ημέρα, (d) % RH υπερκείμενου αέρα ανά ημέρα, (e) Θερμοκρασία (°C) υποστρώματος ανά ημέρα, (f) Θερμοκρασία (°C) υπερκείμενου αέρα ανά ημέρα......66 Σχήμα 7.3: Θερμοκρασία υποστρώματος (T2) και θερμοκρασία εξωτερικού περιβάλλοντος αντιδραστήρα (T<sub>outside</sub>) ανά ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου ......80 Σχήμα 7.4: Θερμοκρασία υποκείμενης αέριας φάσης (T1) και υπερκείμενου αέρα (T3) ανά ημέρα Σχήμα 7.5: Σχετική υγρασία εισερχόμενου αέρα (RH1%) και υπερκείμενου αέρα (RH3%) ανά ημέρα Σχήμα 7.7: Η συγκέντρωση του  $O_2$  ανά ημέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου ......83 Σχήμα 7.9: Η συγκέντρωση του CO και CO<sub>2</sub> από την  $9^{n}$  μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου με Σχήμα 7.10: Η συγκέντρωση των ολικών υδρογονανθράκων (HC) από την 9<sup>η</sup> μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου με χρήση του αναλυτή Delta 1600......85 Σχήμα 7.11: Οι συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>S(ppm), NH<sub>3</sub>(ppm), LEL(Lower Explosive Limit, %) ανά ημέρα του Σχήμα 7.12: EMISSION (mA) ανά ημέρα στην διάρκεια του πρώτου πειραματικού κύκλου............86

Σχήμα 7.14: REPELLER, ION FOCUS, ENTRANCE-LE (V) ανά ημέρα στην διάρκεια του πρώτου Σχήμα 7.16: High Vacuum του φασματόμετρου μάζας ανά ημέρα στην διάρκεια του πρώτου Σχήμα 7.19: Σταθερότητα της αφθονίας της μάζας 40 στην διάρκεια της μέτρησης (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.20: Αφθονία μάζας 40, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού Σχήμα 7.21: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 74 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.22: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 68 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.23: Αφθονία μάζας 68, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού χρόνου) ......94 Σχήμα 7.24: Ενδεικτικό background της μάζας 68 συναρτήσει του χρόνου (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού Σχήμα 7.25: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 91 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.26: Αφθονία μάζας 91, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού Σχήμα 7.27: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 94 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.28: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 136 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.29: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 138 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.30: Αφθονία μάζας 138, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού Σχήμα 7.31: Μεταβολή της αφθονίας για αέρια και ΠΟΕ ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec 

Σχήμα 7.32: Αφθονία της μάζας 40 στην διάρκεια της μέτρησης (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)......101 Σχήμα 7.33: Αφθονία μάζας 40, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού Σχήμα 7.34: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 74 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.35: : Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 68 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.36: Αφθονία μάζας 68, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού Σχήμα 7.37: Ενδεικτικό background της μάζας 68 (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε Σχήμα 7.38: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 91 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.39: Αφθονία μάζας 91, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού χρόνου)......104 Σχήμα 7.40: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 94 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.41: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 71 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)......105 Σχήμα 7.42: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 105 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.43: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 136 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.44: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 138 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.45: Αφθονία μάζας 138, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού Σχήμα 7.46: Μεταβολή της αφθονίας για αέρια και ΠΟΕ ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec Σχήμα 7.47: Αφθονία της μάζας 40 στην διάρκεια της μέτρησης (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού Σχήμα 7.48: Αφθονία μάζας 40, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 669 msec πραγματικού 

Σχήμα 7.49: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 68 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.50: Αφθονία μάζας 68, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 669 msec πραγματικού Σχήμα 7.51: Ενδεικτικό background της μάζας 68 (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε Σχήμα 7.52: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 74 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.53: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 79 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.54: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 91 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.55: Αφθονία μάζας 91, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 669 msec πραγματικού Σχήμα 7.56: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 93 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.57: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 107 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.58: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 121 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.59: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 136 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.60: Αφθονία μάζας 136, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 669 msec πραγματικού Σχήμα 7.61: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 138 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.62: Μεταβολή της αφθονίας για αέρια και ΠΟΕ ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 669 msec Σχήμα 7.64: Διάγραμμα της αφθονίας της μάζας 40 (Ar) συναρτήσει του χρόνου (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου Σχήμα 7.65: Διάγραμμα της αφθονίας των μαζών 17,18,28,32,40,44 συναρτήσει του χρόνου (1<sup>η</sup> Σχήμα 7.66: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου......125 Σχήμα 7.67: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 1η μέρα του πρώτου πειραματικού 

Σχήμα 7.69: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 2 <sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου126
Σχήμα 7.70: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 2η μέρα του πρώτου πειραματικού
κύκλου
Σχήμα 7.71: Διάγραμμα contour (m/z:4-49), 4 <sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου
Σχήμα 7.72: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 4 <sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου
Σχήμα 7.73: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 4η μέρα του πρώτου πειραματικού
κύκλου
Σχήμα 7.74: Διάγραμμα contour (m/z:4-49), 5 <sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου
Σχήμα 7.75: Διάγραμμα contour (m/z:50-220), 5 <sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου
Σχήμα 7.76: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 5η μέρα του πρώτου πειραματικού
κύκλου
Σχήμα 7.77: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 6 <sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου
Σχήμα 7.78: Διάγραμμα contour (m/z:50-220), 6 <sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου
Σχήμα 7.79: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 6η μέρα του πρώτου πειραματικού
κύκλου
Σχήμα 7.80: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 11 <sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου
Σχήμα 7.81: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 11 <sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου
Σχήμα 7.82: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 11η μέρα του πρώτου πειραματικού
κύκλου
Σχήμα 7.83: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 13 <sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου
Σχήμα 7.84: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 13 <sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου
Σχήμα 7.85: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 13η μέρα του πρώτου πειραματικού
κύκλου
Σχήμα 7.86: Επιλεγμένες μάζες ιόντων (SIM) σε θερμοκρασία στήλης 220 °C (13 <sup>η</sup> μέρα πρώτου
πειραματικού κύκλου, αρχείο NEW SIM VOCS 23 06_13 05 ) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα
αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)137
Σχήμα 7.87: Διακύμανση της μάζας 40 (παροχή αέρα) εντός της ίδιας ημέρας και μεταξύ ημερών
στον πρώτο πειραματικό κύκλο
Σχήμα 7.88: Διακύμανση της μάζας 91 (αρωματικές ενώσεις) εντός της ίδιας ημέρας και μεταξύ
ημερών στον πρώτο πειραματικό κύκλο140
Σχήμα 7.89: Θερμοκρασία του υπερκείμενου αέρα (T3) και της μάζας του υποστρώματος (T2) ανά
ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου147
Σχήμα 7.90: Σχετική υγρασία (RH3%) του υπερκείμενου αέρα ανά ημέρα του δεύτερου κύκλου 148
Σχήμα 7.91: Θερμοκρασία περιβάλλοντος (T2 outside) ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού
κύκλου148
Σχήμα 7.92: Συγκέντρωση CO2 ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου149
Σχήμα 7.93: Συγκέντρωση Ο2 ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου149
Σχήμα 7.94: Συγκέντρωση CO ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου
Σχήμα 7.95: Οι συγκεντρώσεις $H_2S(ppm)$ , $NH_3(ppm)$ , LEL(Lower Explosive Limit, %) ανά ημέρα του
δεύτερου πειραματικού κύκλου

Σχήμα 7.96: Οι συγκεντρώσεις των CO και CO<sub>2</sub> ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου με Σχήμα 7.97: Η συγκέντρωση των ολικών υδρογονανθράκων (HC) ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου με χρήση του αναλυτή Delta 1600......151 Σχήμα 7.98: EMISSION (mA) ανά ημέρα στην διάρκεια του δεύτερου πειραματικού κύκλου .......152 Σχήμα 7.99: ENERGY (eV) ανά ημέρα στην διάρκεια του δεύτερου πειραματικού κύκλου ............152 Σχήμα 7.100: REPELLER, ION FOCUS, ENTRANCE-LE (V) ανά ημέρα στην διάρκεια του δεύτερου Σχήμα 7.102: High Vacuum του ΦΜ ανά ημέρα στην διάρκεια του δεύτερου πειραματικού κύκλου Σχήμα 7.103: Ν<sub>2</sub>/Ο<sub>2</sub> % ανά ημέρα στην διάρκεια του δεύτερου πειραματικού κύκλου......154 Σχήμα 7.105: Σταθερότητα της αφθονίας της μάζας 40 στην διάρκεια της μέτρησης (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec Σχήμα 7.106: Αφθονία μάζας 40, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου ) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.107: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 68 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου Σχήμα 7.108: Αφθονία μάζας 68, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.109: Ενδεικτικό background της μάζας 68 (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε Σχήμα 7.110: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 74 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου Σχήμα 7.111: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 91 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου Σχήμα 7.112: Αφθονία μάζας 91, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.113: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 93 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου Σχήμα 7.114: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 107 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα Σχήμα 7.115: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 121 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα Σχήμα 7.116: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 136 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα 

Σχήμα 7.117: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 138 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα Σχήμα 7.118: Μεταβολή της αφθονίας για αέρια και ΠΟΕ ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec Σχήμα 7.119: Σταθερότητα της αφθονίας της μάζας 40 στην διάρκεια της μέτρησης (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec Σχήμα 7.120: Αφθονία μάζας 40, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.121: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 68 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.122: Αφθονία μάζας 68, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.123: Ενδεικτικό background της μάζας 68 (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε Σχήμα 7.124: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 74 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.125: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 91 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.126: Αφθονία μάζας 91, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.127: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 93 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.128: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 107 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec Σχήμα 7.129: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 136 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec Σχήμα 7.130: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 138 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec 

Σχήμα 7.131: Αφθονία μάζας 138, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.132: Μεταβολή της αφθονίας για αέρια και ΠΟΕ ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec Σχήμα 7.133: Σταθερότητα της αφθονίας της μάζας 40 στην διάρκεια της μέτρησης (13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec Σχήμα 7.134: Αφθονία μάζας 40, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.135: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 68 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα Σχήμα 7.136: Αφθονία μάζας 68, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.137: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 74 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα Σχήμα 7.138: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 91 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα Σχήμα 7.139: Αφθονία μάζας 91, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.140: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 107 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα Σχήμα 7.141: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 121 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα Σχήμα 7.142: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 136 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα Σχήμα 7.143: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 138 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα Σχήμα 7.144: Μεταβολή της αφθονίας για αέρια και ΠΟΕ ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec Σχήμα 7.147: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 1η μέρα του δεύτερου Σχήμα 7.148: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου......185 

Σχήμα 7.150: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 4η μέρα του δεύτερου Σχήμα 7.153: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 9η μέρα του δεύτερου Σχήμα 7.154: Χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων και ΠΟΕ (180°C), 9η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)......189 Σχήμα 7.155: Χρωματογραφικός διαχωρισμός ΠΟΕ (180°C), διάγραμμα στην περιοχή της γραμμής βάσης, 9η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου) ......190 Σχήμα 7.156: Χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων και ΠΟΕ (130°C), 9η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου).....190 Σχήμα 7.157: Χρωματογραφικός διαχωρισμός ΠΟΕ (130°C), διάγραμμα στην περιοχή της γραμμής βάσης, 9η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 Σχήμα 7.158: Χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων και ΠΟΕ (110°C), 9η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου).....191 Σχήμα 7.159: Χρωματογραφικός διαχωρισμός ΠΟΕ (110°C), διάγραμμα στην περιοχή της γραμμής βάσης, 9η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα,κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 Σχήμα 7.161: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 10<sup>n</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου .......193 Σχήμα 7.162: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 10η μέρα του δεύτερου Σχήμα 7.163: Χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων και ΠΟΕ (90°C), 10η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου).....195 Σχήμα 7.164: Χρωματογραφικός διαχωρισμός ΠΟΕ (90°C), διάγραμμα στην περιοχή της γραμμής βάσης, 10η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 Σχήμα 7.166: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 11<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου .......196 

Σχήμα 7.167: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 11η μέρα του δεύτερου Σχήμα 7.169: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 12<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου.......198 Σχήμα 7.168: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 12<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου......198 Σχήμα 7.170: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 12η μέρα του δεύτερου Σχήμα 7.172: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου.......200 Σχήμα 7.173: Χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων και ΠΟΕ (50°C), 13η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)......201 Σχήμα 7.174: Χρωματογραφικός διαχωρισμός ΠΟΕ (50°C), διάγραμμα στην περιοχή της γραμμής βάσης, 13η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 Σχήμα 7.175: Διακύμανση της μάζας 40 (παροχή αέρα) εντός της ίδιας ημέρας και μεταξύ ημερών Σχήμα 7.176: Διακύμανση της μάζας 91 (αρωματικές ενώσεις) εντός της ίδιας ημέρας και μεταξύ Σχήμα 7.177: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων από ΠΟΕ (180 °C), 9<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 Σχήμα 7.178: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός - λεπτομέρειες διαχωρισμού ΠΟΕ (180 °C), 9<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)......207 Σχήμα 7.179: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων από ΠΟΕ (130 °C), 9<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 Σχήμα 7.180: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός - λεπτομέρειες διαχωρισμού ΠΟΕ (130 °C), 9<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα Σχήμα 7.181: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων από ΠΟΕ (110 °C), 9<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 Σχήμα 7.182: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός - λεπτομέρειες διαχωρισμού ΠΟΕ (110 °C), 9<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)......211 Σχήμα 7.183: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων από ΠΟΕ (90 °C), 10<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 

Σχήμα 7.184: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός - λεπτομέρειες διαχωρισμού ΠΟΕ (90 °C), 10<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα Σχήμα 7.185: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων από ΠΟΕ (60 °C), 13<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 Σχήμα 7.186: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός - λεπτομέρειες διαχωρισμού ΠΟΕ (60 °C), 13<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου) (κορυφή 1: μάζες 68,93,138, κορυφή 2: μάζες 68,74, κορυφή 3: μάζα 91, κορυφή 4: μάζα 91, κορυφή 5: μάζες 91,93, κορυφή 6: μάζες 68,74,91,93,107,121,136, κορυφή 7: μάζες 91,93, κορυφή 8: μάζες 74,91,93,107,121,136,138, κορυφή 9: μάζες 74,91,93,107,121,136)......215 Σχήμα 7.187: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων από ΠΟΕ (50 °C), 13<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού Σχήμα 7.188: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός - λεπτομέρειες διαχωρισμού ΠΟΕ (50 °C), 13<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 χρόνου)(14 κορυφές εк των οποίων, κορυφή 12: msec πραγματικού μάζες 

# ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

# καταλογός εννοιών και σύντμησεών τους

Σύντμηση	Πλήρης ορολογία
3D	Τρισδιάστατα Διαγράμματα
CONTOUR	Contour Διαγράμματα
GC / MS	Gas Chromatography / Mass Spectrometry
PAC	Process Analytical Chemistry
PAT	Process Analytical Technology
PS	Pulse Sampling
PW	Εύρος Χρόνου Χρωματογραφικής Κορυφής στην Βάση
PW50	Εύρος Χρόνου Χρωματογραφικής Κορυφής στο μισό ύψος
SIM	Selected Ion Monitoring
TIC	Total Ion Current
AKAM	Ακρίβεια Αναλυτικής Μεθόδου
AM	Αναλυτής Μαζών
AMM	Αναλυτής Μαζών Μαγνητικός
AMT	Αναλυτής Μαζών Τετραπολικός
ΑΜΧΠ	Αναλυτής Μαζών Χρόνου Πτήσεως
АПК	Αντλίες Προ-κενού
AXΔ	Αναλυτική Χημεία Διεργασιών
АХТП	Αναλυτική Χημεία και Τεχνολογία Πεδίου
BIO	Βιοαντιδραστήρας
ΔΑΠ	Δυναμικό Απώθησης
ΔEI	Δυναμικό Εστίασης Ιόντων
ΔΕΙΟ	Δυναμικό Εισόδου Ιόντων
ΔΕΟ	Δυναμικό Εισόδου offset
ΔI	Δυναμικό Ιονισμού
EAM	Επαναληψιμότητα Αναλυτικής Μεθόδου
EAME	Επιλεκτικότητα Αναλυτικής Μεθόδου
EI	Ενέργεια Ιονισμού
EOA	Ελάχιστο Όριο Ανίχνευσης
EYAME	Ευαισθησία Αναλυτικής Μεθόδου
ΗΠΣ	Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής
IΛ	Ισοτοπικός Λόγος
КОМПО	Κομποστοποίηση
ΜΑΔ	Μεγάλος Αριθμός Δεδομένων
ΜΓΒ	Μετατόπιση Γραμμής Βάσεως
OAK	Οικιακά Απορρίμματα Κουζίνας
OM	Οπτικοποίηση Μετρήσεων
ΠΔ	Παλμική Δειγματοληψία
ΠΟΕ	Πτητικές Οργανικές Ενώσεις
ПОЕК	Πτητικές Οργανικές Ενώσεις Κομποστοποίησης
ΠΡΟΔ	Προσυγκέντρωση Δείγματος

PE	Ρεύμα Εκπομπής
ΣΔ	Συνεχές Δυναμικό
ΣΤΙ	Στατιστική Ιόντων
ΥΣΔ	Υψηλής Συχνότητας Δυναμικό
YTAX	Υψηλής Ταχύτητας Αέρια Χρωματογραφία
ФМ	Φάσμα Μάζας
ΦΜΔ	Φασματομετρία Μάζας Διεργασιών
ФМП	Φασματομετρία Μάζας Πεδίου
ХА	Χρόνος Αδράνειας
XAN	Χρόνος Ανάλυσης
XΔ	Χρόνος Δειγματοληψίας
XPAN	Χρόνος Ανάσχεσης

### 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο (real time monitoring) των διεργασιών χημικών ή βιοχημικών είναι ένα πεδίο που συνδέει την αναλυτική χημεία με την χημική μηχανική και ιδιαίτερα τον έλεγχο διεργασιών. Επί πλέον το πεδίο αυτό συμβάλλει στην σε βάθος κατανόηση των σταδίων των διεργασιών η οποία οδηγεί σε αριστοποίηση διεργασιών και βελτίωση της υγιεινής και ασφάλειας. Προκειμένου η παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο να είναι αποτελεσματική απαιτείται:

- η επιλογή της κατάλληλης αναλυτικής μεθόδου,
- η ανάπτυξη σχετικής οργανολογίας και,
- η διαμόρφωση του κατάλληλου αναλυτικού πρωτοκόλλου.

Πολύ σημαντικό επίσης είναι το σύστημα δειγματοληψίας που πρέπει να ανταποκρίνεται στην δυναμική της διεργασίας, να διαλέγει αντιπροσωπευτικά δείγματα και να συνδέεται κατάλληλα με το αναλυτικό όργανο.

Επειδή το πεδίο αυτό παράγει και συγκεντρώνει τεράστιο αριθμό δεδομένων (μετρήσεων) είναι απαραίτητη η ανάπτυξη κατάλληλων μαθηματικών και στατιστικών μεθόδων για λήψη, ανάλυση, επεξεργασία και αποθήκευση των δεδομένων.

Στην διδακτορική αυτή διατριβή επιδιώκεται η ανάπτυξη μιας μεθόδου παρακολούθησης διεργασιών σε πραγματικό χρόνο και για τον λόγο αυτό επιλέγεται μια βιοχημική διεργασία (κομποστοποίηση) προκειμένου να αναπτυχθεί και δοκιμαστεί μία τέτοια μέθοδος.

# 2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Η παρακολούθηση μιας χημικής ή βιοχημικής διεργασίας είναι παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την απόδοση, το κόστος και την αριστοποίηση της διεργασίας. Η χρήση αναλυτικών χημικών μεθόδων είναι μια εκ των μεθοδολογιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον σκοπό αυτό. Βασική όμως απαίτηση είναι η αναλυτική μέθοδος να είναι ταχύτατη, ακριβής και κατά προτίμηση πραγματικού χρόνου. Διάφορες αναλυτικές χημικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση διεργασιών. Εξ αυτών η αέρια χρωματογραφία και η φασματομετρία μάζας αποτελούν τις κατεξοχήν μεθόδους για την παρακολούθηση διεργασιών στις οποίες παράγονται ή χρησιμοποιούνται αέρια ή πτητικές οργανικές ενώσεις.

Η αέρια χρωματογραφία είναι μία αναλυτική μέθοδος που χαρακτηρίζεται από απλότητα, σχετικά χαμηλό κόστος και δυνατότητα γρήγορης βαθμονόμησης. Στους περιορισμούς της μεθόδου περιλαμβάνονται τα εξής:

- μεγάλος χρόνος ανάλυσης που ανέρχεται σε μερικές δεκάδες λεπτά
- έλλειψη δυναμικής απόκρισης
- αδυναμία ταυτοποίησης ενώσεων

Η φασματομετρία μάζας αποτελεί κλασική αναλυτική μέθοδο εργαστηρίου με τους εξής περιορισμούς σε εφαρμογές εκτός εργαστηρίου:

- αδυναμία σταθερής και αξιόπιστης συνεχούς λειτουργίας επί μακρό χρονικό διάστημα (π.χ. 30 90 ημέρες)
- όγκος και βάρος οργάνου
- ανάγκη για συντήρηση και αντικατάσταση πηγών ιονισμού και ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστών γεγονός που συνεπάγεται υψηλά λειτουργικά κόστη
- χαμηλή διαχωριστική ικανότητα (συνήθως διαχωριστική ικανότητα 1 για τους απλούς τετραπολικούς αναλυτές)
- αδυναμία να δέχεται διαδοχικά πολλά δείγματα από διαφορετικές θέσεις δειγματοληψίας
- αδυναμία να δέχεται διαρκώς αέρα προς ανάλυση επειδή το οξυγόνο οξειδώνει τις πηγές ηλεκτρονίων καθώς και διάφορα τμήματα του συστήματος
- ανάγκη για συνεχή διατήρηση υψηλού κενού και επομένως υψηλή κατανάλωση ενέργειας

Τα προβλήματα προς επίλυση στην χρήση αέριας χρωματογραφίας ή φασματομετρίας μάζας ξεχωριστά ή σε συνδυασμό και ειδικά για εφαρμογές παρακολούθησης (πραγματικού χρόνου) χημικών διεργασιών είναι τα ακόλουθα:

 Ο χρόνος ανάλυσης για την αέρια χρωματογραφία είναι μεγαλύτερος από αυτόν που πραγματικά απαιτούν οι διεργασίες. Ο συνήθης χρόνος ανάλυσης της αέριας χρωματογραφίας υπερβαίνει τα 5 λεπτά. Αυτός είναι ο χρόνος για παράδειγμα όταν χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση χημικών διεργασιών στις οποίες παράγονται αέρια (π.χ. παραγωγή ολεφινών). Αυτός ο χρόνος ανάλυσης έχει ως συνέπειες:

- Καθιστά αδύνατη την χρήση της για παρακολούθηση δυναμικών καταστάσεων της διεργασίας.
- Περιορίζει τον αριθμό των θέσεων δειγματοληψίας που μπορούν να συνδεθούν ανά συσκευή χρωματογραφίας (πρακτικά σε πολλές περιπτώσεις μια συσκευή αντιστοιχεί σε μια θέση δειγματοληψίας).
- Ο αριθμός αερίων που μπορούν να αναλυθούν σε χρωματογραφία 5 λεπτών είναι περιορισμένος. Παρακολούθηση μεγαλύτερου αριθμού αερίων και συνεπώς καλύτερη παρακολούθηση της διεργασίας (λ.χ. καλύτερα προγνωστικά μοντέλα) είναι αδύνατη.
- Όσον αφορά στην φασματομετρία μάζας υπάρχει ανάγκη να συνδυαστεί με κατάλληλο σύστημα δειγματοληψίας που θα επιτρέπει δυναμικές ανταποκρίσεις κατά προτίμηση στην περιοχή των μερικών δεκάδων sec ενώ παράλληλα δεν θα καταστρέφονται (οξειδώνονται) οι εσωτερικές επιφάνειες του φασματόμετρου μάζας και ιδιαίτερα οι πηγές ηλεκτρονίων. Υπάρχει δηλαδή έλλειψη δυναμικού συστήματος δειγματοληψίας. Η εισαγωγή αυτών των δειγμάτων αέρα από την υπερκείμενη ζώνη της χημικής διεργασίας ή από την γραμμή τροφοδοσίας αερίων ή από την γραμμή αερίων προϊόντων της διεργασίας δεν θα πρέπει να χαλάει το κενό του φασματόμετρου μάζας.
- Η φασματομετρία μάζας θα πρέπει να συνδυαστεί και με αέριο χρωματογράφο για να μπορέσει να δώσει ικανοποιητική ταυτοποίηση σε μείγμα ουσιών.
- Σε όλες τις περιπτώσεις αέριας χρωματογραφίας ή συνδυασμού αέριας χρωματογραφίας φασματομετρίας μάζας με κατάλληλο σύστημα δειγματοληψίας θα πρέπει να εξασφαλίζεται κατάλληλο περίβλημα προστασίας (shelter) των συσκευών ώστε να εξασφαλίζεται η προστασία τους από την φθορά που μπορούν να προκαλέσουν οι συνθήκες περιβάλλοντος του βιομηχανικού χώρου.
- Άλλα βασικά προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν αποτελούν τα θέματα συντήρησης καθώς επίσης και οι διακοπές λειτουργίας (shut down).

Συνοψίζοντας, για την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών των χημικών και βιοχημικών διεργασιών καθώς και για τον έλεγχο των διεργασιών αυτών απαιτείται λήψη και ανάλυση δειγμάτων σε πραγματικό χρόνο. Ιδανικά η λήψη δειγμάτων, ο διαχωρισμός συστατικών και η ταυτοποίησή τους να πραγματοποιούνται σε χρόνο κάτω του 1 sec. Μια τέτοια δυνατότητα θα επιτρέψει την τροφοδοσία μοντέλων ελέγχου διεργασιών γεγονός που θα οδηγήσει σε ταχύτερο έλεγχο άρα και χαμηλότερο κόστος παραγωγής.

### 3 ΣΤΟΧΟΙ - ΒΑΣΙΚΗ ΙΔΕΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Ο κεντρικός σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη αναλυτικής τεχνικής φασματομετρίας μάζας διεργασιών με υψηλές επιδόσεις (performance) και απόδοση (efficiency). Το φασματόμετρο μάζας διεργασιών θα κάνει αναλύσεις σε πραγματικό χρόνο (near-real-time). Οι χρόνοι ανάλυσής του επιδιώκεται να κυμαίνονται από ελάχιστα millisec έως λίγα min. Οι χρόνοι αυτοί θα περιλαμβάνουν τον συνολικό χρόνο: δειγματοληψίας, διαχωρισμού εφόσον είναι απαραίτητο, φασματομετρικής ανάλυσης και ανίχνευσης καθώς και τον χρόνο επεξεργασίας και παρουσίασης των μετρήσεων.

Επιμέρους σκοποί είναι:

- Η ανάπτυξη ενός εργαστηριακού προτύπου συστήματος που θα δοκιμαστεί σε συνθήκες σχεδόν πραγματικές (proof of concept). Το πρότυπο σύστημα θα αποτελείται από τα εξής υποσυστήματα: εισαγωγής δείγματος, χρωματογραφικής στήλης, πηγής ιόντων, αναλυτή μαζών και ανιχνευτή. Τα εν λόγω υποσυστήματα θα ολοκληρωθούν και με υποσυστήματα ελέγχου και λειτουργίας καθώς και με λογισμικό παρουσίασης των μετρήσεων πραγματικού χρόνου. Χρησιμοποιείται εμπορικό φασματόμετρο μάζας κατάλληλα τροποποιημένο για το πεδίο και ιδιοκατασκευή για το σύστημα εισαγωγής και την χρωματογραφία. Το εμπορικό σύστημα έχει πηγή ιονισμού κρούσεως ηλεκτρονίων, αναλυτή τετράπολο και ανιχνευτή ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή. Η απόδοση και επίδοση των υποσυστημάτων αξιολογούνται και ως προς την αξιοπιστία τους σε συνεχή χρήση.
- Η αξιολόγηση της τεχνικής της παλμικής δειγματοληψίας ως τμήμα του εν λόγω συστήματος. Η τεχνική της παλμικής δειγματοληψίας έχει τα πλεονεκτήματα της ταχύτητας, της δυναμικής τεχνικής και της περιορισμένης επιλεκτικότητας σε σχέση με τις μεμβράνες που παραδοσιακά αποτελούν το σύστημα δειγματοληψίας των φασματομέτρων μάζας πεδίου.
- Η αξιολόγηση της τεχνικής της «υψηλής ταχύτητας χρωματογραφίας» (high speed chromatography) ως υποσύστημα διαχωρισμού αερίων και πτητικών οργανικών ενώσεων πριν την εισαγωγή τους στο φασματόμετρο μάζας. Στην «ταχύτατη χρωματογραφία» (fast chromatography) χρησιμοποιούνται τριχοειδείς στήλες μήκους μερικών εκατοστών έως λίγων μέτρων και προκύπτουν χρόνοι χρωματογραφήματος από μερικές εκατοντάδες millisec έως 1 sec. Η «υψηλής ταχύτητας χρωματογραφία» αντίστοιχα δίνει χρωματογραφική ανάλυση από 1 sec έως 240 sec.
- Η επιλογή, σχεδιασμός και ανάπτυξη βιοαντιδραστήρα σε πιλοτική/εργαστηριακή κλίμακα κατάλληλου για συνεχή παραγωγή αερίων και πτητικών οργανικών ενώσεων τα οποία και θα παρακολουθεί σε πραγματικό χρόνο το εργαστηριακό πρότυπο σύστημα.
  Επιδιώκεται η ανάπτυξη βιοαντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας τουλάχιστον 10 ημερών ώστε να δοκιμαστεί η αξιοπιστία συνεχούς λειτουργίας του προτύπου.

Η διερεύνηση και ανάπτυξη τεχνικών οπτικοποίησης μεγάλου όγκου δεδομένων (BIG DATA) με σκοπό την ανάπτυξη κατάλληλων διαγραμμάτων παρακολούθησης της ομαλής πορείας της διεργασίας. Στην βιομηχανική πρακτική χρησιμοποιούνται «διαγράμματα ελέγχου» που δίνουν τις περιοχές ομαλής λειτουργίας, τους συναγερμούς καθώς και τις περιοχές αστοχιών. Κατά την χρησιμοποίηση συστημάτων πραγματικού χρόνου όπως αυτό της φασματομετρίας μάζας διεργασιών επισημαίνεται ότι παράγεται κατά την συνεχή λειτουργία όγκος δεδομένων 1 GB ετησίως ανά σύστημα. Η εξέταση των δεδομένων αυτών απαιτεί ειδικές τεχνικές ικανές να παρέχουν: α) πληροφορίες για την λειτουργία και συντήρηση των υποσυστημάτων, β) γνώσεις για καλύτερη κατανόηση των διεργασιών, γ) πληροφορίες για την διαχείριση και απόδοση της διεργασίας.

Συνοψίζοντας, βασικός στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη μιας πραγματικού χρόνου (real time) ενόργανης αναλυτικής μεθόδου για την παρακολούθηση (on line monitoring) και τον έλεγχο χημικής ή βιοχημικής διεργασίας (process) μέσω των εκλυόμενων αερίων και πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs).

### 4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ-ΠΑΡΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση θα εστιαστεί αποκλειστικά στην παρούσα κατάσταση (state of the art) της φασματομετρίας μάζας πεδίου προκειμένου να αποτυπωθεί μια αναφορά του τεχνολογικού status σε σχέση με την παρούσα διδακτορική διατριβή.

#### Φασματομετρία Μάζας Διεργασιών - Πεδίου

Η Φασματομετρία Μάζας (ΦΜ) είναι το βασικότερο εργαλείο (golden standard) της εργαστηριακής χημικής ανάλυσης λόγω του χαμηλού ορίου ανίχνευσης, της μεγάλης επιλεκτικότητας (selectivity) και της μεγάλης αξιοπιστίας ταυτοποίησης χημικών ενώσεων. Η μεταφορά του οργάνου και της μεθόδου σε εφαρμογές εκτός εργαστηρίου έχει πολύ υψηλές απαιτήσεις σε τεχνικές προδιαγραφές του οργάνου και σε ότι αφορά στην μεθοδολογία. Η Χημική Ανάλυση Πεδίου – Χ.Α.Π (επιτόπου - *on site* ανάλυση, field analysis) και η τεχνολογία που την συνοδεύει είναι ένας ταχέως αναπτυσσόμενος τομέας της επιστήμης και της τεχνολογίας (Meuzelaar, 1996; Lopez-Avila and Hill, 1997). Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς σε συνέδρια και εκθέσεις π.χ. PITTCON, SPIE και ONSITE υπάρχει μια συνεχής αύξηση των εμπορικών και ερευνητικών αναλυτικών οργάνων, συστημάτων και διατάξεων πεδίου καθώς και τμημάτων (components) αυτών.

Η Χ.Α.Π ενοποιεί τις επιτεύξεις των τεχνολογιών διαφόρων κλάδων (διεπιστημονική προσέγγιση) για να δημιουργήσει συστήματα που μπορούν να μεταφερθούν και να χρησιμοποιηθούν στο πεδίο με σκοπό την ανίχνευση, τον εντοπισμό, την ταυτοποίηση χημικών ενώσεων και την μετάδοση χημικών μετρήσεων. Η Χ.Α.Π χρησιμοποιεί την ασύρματη επικοινωνία και μετάδοση μετρήσεων για διάφορους λόγους μεταξύ των οποίων οι πιο σημαντικοί είναι:

- για εξ αποστάσεως, συνεχή παρακολούθηση,
- για την ιχνηλάτηση και για την δημιουργία αντιγράφων μετρήσεων (ασφάλεια μετρήσεων).

Για την μετάδοση των μετρήσεων χρησιμοποιούνται τα πρωτόκολλα επικοινωνίας 802.11, 802.15.4, 802.16, GPRS, UMTS για να εξασφαλιστεί αξιόπιστη, χαμηλού κόστους μετάδοση. Ειδικά για την Φασματομετρία Μάζας Διεργασιών η μετάδοση των μετρήσεων μπορεί να γίνει και ενσύρματα.

Για την Χ.Α.Π είναι πολύ σημαντική η αξιόπιστη λειτουργία στο πεδίο. Γενικά μπορεί να οριστεί ως όργανο πεδίου αυτό που μπορεί να μεταφερθεί και να χρησιμοποιηθεί εύκολα στο πεδίο. Σε γενικές γραμμές τα αναλυτικά όργανα πεδίου μπορούν να χωριστούν σε «φορετά/ενδυτά» (λίγα γραμμάρια έως και 100 γραμμάρια), χειρός (έως 3 κιλά), σακκιδίου πλάτης (έως 25 κιλά) και τύπου βαλίτσας (έως 30 κιλά). Σήμερα είναι εμπορικά διαθέσιμα φασματόμετρα μάζας τύπου

σάκκου πλάτης και τύπου βαλίτσας. Ερευνητικά έχουν προταθεί και τύπου χειρός. Η αξιοπιστία και σταθερότητα του οργάνου στο πεδίο περιλαμβάνει τα εξής:

- σταθερότητα σχήματος και λειτουργίας,
- συνεχή λειτουργία,
- αντοχή και λειτουργία σε ένα εύρος περιβαλλοντικών παραμέτρων (όπως λ.χ. ορίζει η προδιαγραφή MIL-STA-810 G).

Ειδικά για τα φασματόμετρα μάζας πεδίου, αξιοπιστία και σταθερότητα σημαίνει σταθερή παροχή ρεύματος που είναι εντελώς απαραίτητη λόγω της ανάγκης δημιουργίας υψηλού κενού με χρήση ειδικού τύπου αντλιών.

Η χρήση συνεπώς των φασματομέτρων μάζας σε σταθερή θέση στο πεδίο με σταθερή παροχή ρεύματος (π.χ. φασματόμετρο μάζας διεργασιών / process mass spectrometer) έχει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με χρήση μπαταρίας (Thermo Fisher Scientific, 2014). Η μεταφορά και λειτουργία του φασματόμετρου μάζας στο πεδίο και ειδικά η εκκίνησή του είναι πολύ κρίσιμος παράγοντας εξαιτίας της ανάγκης για δημιουργία και σταθεροποίηση του κενού και της ανάγκης για απομάκρυνση της υγρασίας. Στα σύγχρονα φασματόμετρα ο χρόνος αυτός έχει μειωθεί σε λιγότερο από μία ώρα.

Σημαντικές εξελίξεις λαμβάνουν χώρα σε σχέση με την κατάσταση των διαφόρων τμημάτων του φασματόμετρου μάζας (πηγή ιόντων, αναλυτής μαζών, ανιχνευτής ιόντων) καθώς και σε σχέση με τα εξαρτήματα που προσαρμόζονται «πριν» την πηγή ιόντων και «μετά» από τον ανιχνευτή ιόντων. Υπάρχουν σημαντικές τεχνολογικές εξελίξεις που επηρεάζουν τις επιδόσεις κατά κύριο λόγο και την απόδοση κατά δεύτερο λόγο του φασματόμετρου μάζας πεδίου. Στις «πριν» διατάξεις και εξαρτήματα περιλαμβάνονται: δειγματολήπτες, προεπεξεργασία δείγματος, προσυγκέντρωση δείγματος και φυσικά διαχωρισμός με χρωματογραφικές μεθόδους. Ο ταχύτατος χρωματογραφικός διαχωρισμός [γρήγορη/υψηλής ταχύτητας χρωματογραφία, fast/high speed chromatography] είναι η χρωματογραφία που επιλέγεται στην περίπτωση του πεδίου (Lopez-Avila and Hill, 1997; Bramlett et al., 2006; Luong, et al., 2006).

Λύσεις για την αποφυγή του χρωματογραφικού διαχωρισμού αποτελούν το τριπλό τετράπολο, ο αναλυτής μαζών χρόνου πτήσης (TOF) και ο μαγνητικός αναλυτής μαζών που έχουν ως περιορισμούς το υψηλό κόστος προμήθειας, τον μεγάλο χρόνο και κόστος συντήρησης και ειδικά για τον μαγνητικό αναλυτή το μεγάλο βάρος. Στην περίπτωση της χρήσης φασματομετρίας μάζας σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία το μεγάλο πλεονέκτημα είναι ο καλός διαχωρισμός του φορέα του δείγματος από τα συστατικά (mattrix interferences).

Τα εμπορικά φασματόμετρα μάζας πεδίου περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων προϊόντα εταιρειών όπως η Agilent και η AB Sciex αλλά και προϊόντα μικρότερων κατασκευαστών. Ενδεικτικά αναφέρονται τα εξής:

• Kore Technology / MS-200 (TOF),

- First Detect / MMS 1000(Cylindrical ion trap),
- Mini 12 Purdue University (Badman et al., 1998; Ouyang et al., 2004; Gao et al., 2006; Gao et al., 2008; Ouyang et al., 2009; Sanders et al., 2010; Zhang et al., 2012; Li et al., 2014; Kirby et al., 2014),
- Microsaics / 4000 MiD (personal computer-sized mass spectrometer MEMS technology),
- Advion / expression S compact mass spectrometer (quadrupole),
- Hiden Analytical / HPR 20 TMS and QGA,
- AB Sciex / LLC(CESI-MS),
- Torion Technologies/TRIDION-9 GC-TMS (miniaturized toroidal ion trap),
- Agilent / 5975T LTM GC/MSD System,
- MSA / Scentinel, Inficon / Hapsite,
- FLIR Systems INC / Griffin 824 (ion trap) or model 400 GCMS (cylindrical ion trap),
- Smiths Detection / GUARDION (Toroidal ion trap).

Τα συγκεκριμένα εμπορικά φασματόμετρα μάζας πεδίου προσφέρονται σε διάφορα μεγέθη και βάρη, με διαφορετικές τροφοδοσίες ρεύματος, χρήση διαφορετικών φερόντων αερίων, τεχνικών ιονισμού, αναλυτών μαζών και συστημάτων αντλιών κενού. Επιπλέον, τα παρακάτω συστήματα έχουν παρουσιαστεί στην βιβλιογραφία ως ερευνητικά πρότυπα:

- Palm Size MS (Yang et al., 2008),
- Micromachined quadrupole (Imperial College London)( Geear et al., 2005; Wright et al., 2010),
- Portable MS (Hitachi Ltd)(Kumano et al., 2013).

Σημειώνεται ότι η διαδικασία για ανάπτυξη των φασματόμετρων μάζας πεδίου ξεκίνησε με την έρευνα στην ανάπτυξη μινιατούρας αναλυτών μαζών. Πρώτη προτεραιότητα δόθηκε στην ανάπτυξη φασματόμετρου μάζας πεδίου με βάση τον αναλυτή παγίδευσης ιόντων (ion trap)( Austin et al., 2007; Gao et al., 2008). Βασικός λόγος ήταν η δυνατότητα λειτουργίας του φασματόμετρου μάζας στην περιοχή του milliTorr (10<sup>-3</sup> Torr) σε σχέση με τα κλασικά όργανα που λειτουργούν στην περιοχή του microTorr (10<sup>-5</sup> έως 10<sup>-6</sup> Torr) ή και λιγότερο. Τα υπάρχοντα εκείνη την περίοδο συστήματα κενού (συνδυασμός αντλιών κενού) έδιναν αρκετή αντλητική ικανότητα για δημιουργία ιόντων σε κενό ενώ έχουν ασφαλώς χαμηλότερη ισχύ (milliTorr).

Η ανάπτυξη της τεχνικής ES (Electrospray Ionization)(Carroll et al., 1975), ατμοσφαιρικός χημικός ιονισμός (APCI)(Venter et al., 2014) καθώς και άλλων τεχνικών ιονισμού σε 1 atm έδωσε περαιτέρω ώθηση στην ανάπτυξη φασματομέτρων μάζας πεδίου (Cody et al., 2005; Haapala et al., 2007). Για την εισαγωγή πτητικών στο φασματόμετρο μάζας μπορεί να χρησιμοποιηθούν συστήματα εισαγωγής μεμβρανών (LaPack et al., 1990) καθώς και συστήματα παλμικής εισαγωγής (Statheropoulos et al., 1998; Statheropoulos et al., 2004). Μια διαφορετική προσέγγιση στην φασματομετρία μάζας πεδίου αποτελεί η τεχνική HPMS-High Pressure Mass Spectrometry (Handheld Mass Spectrometer, 2014). Το φασματόμετρο μάζας έχει βάρος λιγότερο
από 2 κιλά (kgs), είναι μπαταρίας και ακολουθεί την προδιαγραφή MIL-STD-810G. Χρησιμοποιεί μινιατούρες αντλιών και αναλυτών μαζών.

Οι προκλήσεις της παραγωγής μινιατούρας φασματόμετρου μάζας περιλαμβάνουν θέματα διαχωριστικής ικανότητας, αξιοπιστίας στο χρόνο και κόστους. Για παράδειγμα σε κάποιες μινιατούρες MS η διαχωριστική ικανότητα είναι 3 AMU, ο ιονισμός σε ατμοσφαιρική πίεση δεν είναι σταθερός με την πάροδο του χρόνου ενώ μια μικρή (μινιατούρα) αντλία κενού μπορεί να κοστίσει έως και 25.000,00 Ευρώ.

## 5 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 5.1 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

Η Αναλυτική Χημεία Διεργασιών (Process Analytical Chemistry, PAC) ορίζεται ως η εφαρμογή της Αναλυτικής Χημείας στην παρακολούθηση και τον έλεγχο της βιομηχανικής χημικής διεργασίας (McLennan and Kowalski, 1995; Koch, 1999).

Η Αναλυτική Τεχνολογία Διεργασιών (Process Analytical Technology, PAT) ορίζεται ως (Balboni, 2003):

- Η παρακολούθηση και ο έλεγχος των παραγωγικών διεργασιών που βασίζεται στις έγκαιρες μετρήσεις των κρίσιμων παραμέτρων ποιότητας και των δεικτών αποδοτικότητας των πρώτων υλών και των υλικών στην διάρκεια της διεργασίας
- Το σύστημα που στοχεύει στην εξασφάλιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος κατά το πέρας της διεργασίας

Η παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο (real time) των διεργασιών με χρήση ενόργανων μεθόδων ανάλυσης αποτελεί το βασικό εργαλείο της Αναλυτικής Τεχνολογίας Διεργασιών (Process Analytical Technology PAT) και ευρύτερα της Αναλυτικής Χημείας Διεργασιών (Process Analytical Chemistry PAC). Βασικό πεδίο εφαρμογής της είναι η φαρμακευτική βιομηχανία όπου έχει επιβληθεί και θεσμικά. Πολλοί άλλοι τομείς όπως η διύλιση πετρελαίου και η βιομηχανία τροφίμων κάνουν επίσης εκτεταμένη χρήση. Μεταξύ των ενόργανων αναλυτικών μεθόδων η φασματομετρία Raman έχει βρει εκτεταμένη εφαρμογή κυρίως για στερεά και υγρά (φαρμακευτική βιομηχανία) ενώ η αέρια χρωματογραφία και η φασματομετρία μάζας έχουν ευρεία εφαρμογή στον έλεγχο διεργασιών στην βιομηχανία πετρελαίου.

Οι απαιτήσεις για τις ενόργανες μεθόδους ΡΑΤ είναι πολύ υψηλές και περιλαμβάνουν:

- υψηλές ταχύτητες δειγματοληψίας (<1 min),
- υψηλές ταχύτητες ανάλυσης (<1 min),
- άμεσες προσαρμογές σε αλλαγές P, T, RH%,
- συνεχή λειτουργία (24x7 τουλάχιστον),
- ανίχνευση και ταυτοποίηση σταδίων ή αλλαγών στην διεργασία,
- ανάγκη για χρήση πολυπαραμετρικών τεχνικών (χημειομετρία) για επεξεργασία δεδομένων σε πραγματικό χρόνο,
- ολοκληρωμένη και αξιόπιστη μεθοδολογία.

Τα πλεονεκτήματα από την χρήση ενόργανων μεθόδων ΡΑΤ περιλαμβάνουν:

- ποιοτικό έλεγχο σε όλα τα στάδια της διεργασίας και όχι μόνο στο έτοιμο προϊόν,
- δυνατότητα επέμβασης και διόρθωσης της παραγωγής σε ελάχιστο χρόνο,
- χαρτογράφηση των διεργασιών και των σταδίων τους σε πραγματικό χρόνο,
- ανάλυση δεδομένων πραγματικού χρόνου on-line και off-line,
- μεγάλη εξοικονόμηση πρώτων υλών και παρτίδων προϊόντων λόγω έγκαιρων μετρήσεων των κρίσιμων παραμέτρων ποιότητας.

## Οι βασικές έννοιες και οι ορισμοί της Αναλυτικής Χημείας Διεργασιών (ΑΧΔ)

Στην συνέχεια παρουσιάζεται σχηματικά ο Αναλυτικός Κύκλος στην ΑΧΔ (Εικόνες 5.1, 5.2,5.3).



Εικόνα 5.1: Σχηματική απεικόνιση του Αναλυτικού Κύκλου στην ΑΧΔ



Εικόνα 5.2: Το δείγμα στον Αναλυτικό Κύκλο της ΑΧΔ (λεπτομέρειες)



- Επεξεργασία σήματος: Ελάττωση / Αφαίρεση θορύβου
- Μετάδοση: Ενσύρματη / Ασύρματη
- Χημική Πληροφορία: Μετατροπή σήματος σε χημική πληροφορία Μοντέλα βαθμονόμησης δηλαδή το είδος ή η συγκέντρωση μιας ένωσης συναρτήσει του σήματος

Εικόνα 5.3: Η μέτρηση στον Αναλυτικό Κύκλο της ΑΧΔ (λεπτομέρειες)

#### Επίδοση (performance) αναλυτικής μεθόδου

Συνήθως μετράται με βάση τους παρακάτω όρους:

- Ακρίβεια (accuracy): Η διαφορά αληθινής τιμής από X (μέσος όρος μετρήσεων).
- Επαναληψιμότητα (precision): Διασπορά τιμών γύρω από μία κεντρική τιμή(συνήθως τον μέσο όρο). Υπολογίζεται ως RSD =  $\frac{s}{\overline{x}} \times 100$ .
- Αξιοπιστία και μετατόπιση (Reliability and drift): Διατήρηση ακρίβειας και επαναληψιμότητας στην διάρκεια του χρόνου.
- Γραμμικότητα (Linearity): Η περιοχή συγκεντρώσεων των προς ανάλυση ενώσεων που συνδέεται γραμμικά με συγκεκριμένη περιοχή σήματος.
- Ελάχιστο όριο ανίχνευσης (LOD): Η ελάχιστη ποσότητα που μπορεί να ανιχνευτεί με βεβαιότητα δίνοντας σήμα που είναι τουλάχιστον τρεις φορές μεγαλύτερο από τον θόρυβο.

## 5.2 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ /ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΠΕΔΙΟΥ - ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ (FIELD MASS SPECTROMETRY – PROCESS MASS SPECTROMETRY)

## Α) Φασματομετρία μάζας

Η φασματομετρία μάζας είναι μία αναλυτική μέθοδος με την οποία μετράται ο λόγος μάζας προς φορτίο (m/z) ενός ιόντος στην αέρια φάση προκειμένου να συσχετιστεί με χημική πληροφορία. Για τον λόγο m/z, ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα εξής:

- 1) η ακρίβεια σε δεκαδικά με την οποία μετράται αυτός ο λόγος
- ο ελάχιστος αριθμός ιόντων (αφθονία) που αντιστοιχούν στο λόγο m/z και μπορούν να ανιχνευτούν
- το εάν ο λόγος m/z συνδέεται με το μοριακό βάρος (MB) της ένωσης ή με τμήμα του μορίου
- το εάν ο λόγος m/z μπορεί να συνδεθεί αξιόπιστα με μία ένωση ή μήπως αντιστοιχεί σε περισσότερες από μία ενώσεις
- 5) το εάν ο αριθμός των ιόντων που αντιστοιχούν σε ένα λόγο m/z μπορεί να συνδεθεί γραμμικά με την συγκέντρωση μιας ένωσης από την οποία προέρχονται τα ιόντα
- το εάν ο λόγος m/z είτε η αφθονία των ιόντων αυτού του λόγου μπορεί να συνδεθεί με ιδιότητες ενώσεων, με φυσικές ή χημικές διεργασίες
- 7) το εάν ο λόγος m/z αποτελεί προϊόν μονομοριακής διάσπασης στην αέρια φάση ή προϊόν από άλλου τύπου διάσπαση (διαμοριακή αντίδραση, θερμική διάσπαση, χημική διάσπαση)

Το φασματόμετρο μάζας αποτελείται από:

- 1) Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος (μεμβράνες, παλμικό σύστημα δειγματοληψίας, χρωματογράφος, Direct Infusion/DI)
- Την πηγή παραγωγής ιόντων (πηγή ιονισμού) [Electron impact ionization(El), Chemical Ionization(Cl), Electrospray ionization(ESI), Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization(MALDI), Atmospheric pressure CI(APCI)]
- Το σύστημα διαχωρισμού μαζών (αναλυτής μαζών) (Μαγνητικός, Τετραπολικός, Παγίδευσης ιόντων, χρόνου πτήσεως)
- 4) Το σύστημα μέτρησης του αριθμού ιόντων που αντιστοιχούν στον λόγο m/z (ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής, Faraday cup)
- 5) Το σύστημα δημιουργίας κενού (αντλίες κενού)
- 6) Το σύστημα λήψης, καταγραφής και ερμηνείας του φάσματος (S/W, αλγόριθμοι, δείκτες ομοιότητας, έμπειρα συστήματα, χημειομετρία)

Υπάρχουν διαφορετικοί τύποι συστημάτων σε κάθε κατηγορία. Οι συνδυασμοί τους χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές.

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5.1) δίνονται οι εφαρμογές της φασματομετρίας μάζας και η συσχέτισή τους με τα διάφορα τμήματα του φασματόμετρου μάζας.

Πίνακας 5.1: Οι εφαρμογές της φασματομετρίας μάζας σε συνδυασμό με τις απαιτούμενες τεχνικές

Εφαρμογή	Τεχνικές	
<ul> <li>Ακριβής μέτρηση MB</li> </ul>	Αναλυτής μαγνητικού τομέα(magnetic sector), χρόνου πτήσεως(Time of Flight, TOF)	
<ul> <li>Πολύ χαμηλό όριο ανίχνευσης και μεγάλα μοριακά βάρη</li> </ul>	Electrospray ionization(ESI), Matrix- Assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI)	
<ul> <li>Ταυτοποίηση ενώσεων</li> </ul>	EI (Electron impact ionization)	
<ul> <li>Ανάλυση μειγμάτων</li> </ul>	MS-MS, GC-MS	
<ul> <li>Ταχύτητα ανάλυσης και ακριβής μέτρηση</li> </ul>	Αναλυτής χρόνου πτήσεως	
<ul> <li>ΦΜ διεργασιών</li> </ul>	Παλμικό σύστημα δειγματοληψίας, Μεμβράνες	
<ul> <li>Ταχύτητα ανάλυσης και χαμηλό κόστος</li> </ul>	Τετραπολικός αναλυτής μαζών	
<ul> <li>Μικρό μέγεθος</li> <li>και χαμηλή</li> <li>κατανάλωση</li> <li>ενέργειας</li> </ul>	Τετραπολικός αναλυτής μαζών - Παγίδα ιόντων	

Στην συνέχεια θα αναπτυχθούν τα διάφορα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν στην διδακτορική διατριβή.

## Σύστημα ιονισμού πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (EI - Electron impact ionization)

Το σύστημα ιονισμού πρόσκρουσης ηλεκτρονίων είναι κατάλληλο για μικρά μόρια και μόρια που μπορούν να περάσουν στην αέρια φάση χωρίς να διασπαστούν. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στον βομβαρδισμό των μορίων στην αέρια φάση από μια δέσμη ηλεκτρονίων που βρίσκονται σε δυναμικό από 12 έως 70eV. Συνήθως χρησιμοποιούνται ηλεκτρόνια με ενέργεια 70 eV. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον ιονισμό του μορίου (Μοριακό ιόν) αλλά λόγω της υψηλής ενέργειας και την θραυσμάτωση (διάσπαση του μορίου) σε στατιστικά επαναλήψιμα τμήματα. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για σχετικά σταθερές θερμικά ενώσεις. Έχει τα πλεονεκτήματα της παραγωγής πλήρους φάσματος ιόντων που περιλαμβάνει τα μοριακά είδη (μοριακό ιόν), συνήθως με μονού αριθμού ηλεκτρόνια και φορτίο +1, τα ιόντα (ζυγού ή μονού αριθμού ηλεκτρονίων) που προέρχονται από θραύσματα του μοριακό ιόντος και φορτίο +1 καθώς και όλα τα προηγούμενα με φορτίο +2 (πολύ μικρός στατιστικά αριθμός). Κατά τον ιονισμό ΕΙ μόνο 1 στα 100 μόρια ιονίζεται. Διαδοχικά πλακίδια σε διάφορα δυναμικά επιτρέπουν την κίνηση των ιόντων μέσω διαδοχικών εστιάσεων και επιτάχυνσης. Το σύστημα ιονισμού ΕΙ λαμβάνει χώρα σε πίεση 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-6</sup> Τοrr. Στον χώρο ιονισμού εφαρμόζεται κενό από αντλία που δημιουργεί ροή των μορίων κάθετη προς το πεδίο επιτάχυνσης των ιόντων. Η αντλία κενού:

- Επιτυγχάνει την απομάκρυνση των αερίων ή των πτητικών οργανικών ενώσεων που δεν έχουν ιονιστεί και τα οδηγεί στην εξαέρωση.
- Δημιουργεί υψηλό κενό που δεν επιτρέπει τις συγκρούσεις, την επανασυγκόλληση των ιοντικών θραυσμάτων και τις δευτερογενείς αντιδράσεις.

## Σύστημα τετραπολικού αναλυτή μαζών (quadrupole mass analyzer)

Πρόκειται για ένα σύστημα τεσσάρων παράλληλων ράβδων (κυλινδρικών ή άλλων καμπύλων διατομών) όπου ανά ζεύγος εφαρμόζεται συνεχές (DC) και εναλλασσόμενο (AC) δυναμικό (Εικόνα 5.4).



Εικόνα 5.4: Σχηματική απεικόνιση τετραπολικού αναλυτή μαζών (πηγή: Agilent Technologies 2013, www.agilent.com)



Τα δύο ζεύγη λειτουργούν ως φίλτρα μαζών. Μεταβάλλοντας τα δυναμικά επιτρέπεται βηματικά σε χρόνο επιπέδου msec να περνούν διαδοχικά μάζες από λ.χ. 1 έως 250 amu (Εικόνα 5.5).

Εικόνα 5.5: Σχηματική απεικόνιση τετραπολικού αναλυτή μαζών, φίλτρου μεγάλων μαζών και φίλτρου μικρών μαζών (πηγή: Modern mass spectrometry, MacMillan Group Meeting 2005, http://www.princeton.edu/chemistry/macmillan/group-meetings)

#### Σύστημα ανιχνευτή μαζών (ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής)

Αποτελεί σύστημα που επιτρέπει σε κενό την σύλληψη ιόντος στην αέρια φάση χρησιμοποιώντας κατάλληλο δυναμικό. Η πρόσκρουση του ιόντος σε κατάλληλη επιφάνεια δημιουργεί ηλεκτρόνια που με διαδοχικές ανακλάσεις σε επιφάνειες παράγουν νέα, πολλαπλάσια ηλεκτρόνια (η πρόσκρουση ενός ε δημιουργεί 2-5 ε). Με τον τρόπο αυτό ενισχύεται το αρχικό ρεύμα των ιόντων μιας μάζας και μπορεί να μετρηθεί και ακολούθως να μετατραπεί σε αριθμό ιόντων (Εικόνα 5.6).





#### B) Φασματομετρία μάζας πεδίου – διεργασιών

Μέχρι πρόσφατα η μεταφορά για χρήση του φασματόμετρου μάζας εκτός εργαστηρίου είχε πολλές αντικειμενικές δυσκολίες λόγω μεγέθους, βάρους, ανάγκης για υψηλό κενό και ανάγκης για υψηλή κατανάλωση ενέργειας. Τις μεγαλύτερες δυσκολίες δημιουργούσε η ανάγκη για κενό της τάξης  $10^{-4} - 10^{-6}$  Torr. Σημαντικό πρόβλημα ήταν επίσης το μέγεθος του αναλυτή μαζών. Η επίτευξη αλλαγών σε πολλές από τις παραμέτρους λειτουργίας του φασματόμετρου μάζας όπως:

- λειτουργία με κενό στην περιοχή της 1 Atm,
- καλύτερη γνώση και έλεγχος της χημείας αερίου φάσης σε συνθήκες πίεσης στην περιοχή
   1-760 Torr,
- η χρήση μπαταριών με ικανοποιητικό δείκτη βάρος / παρεχόμενη ενέργεια,

επιτρέπουν την χρήση του εκτός εργαστηρίου ήτοι στο πεδίο ή ως αναλυτικό όργανο παρακολούθησης διεργασιών σε πραγματικό χρόνο.

#### 5.3 ΠΑΛΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ ΣΤΟ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΜΑΖΑΣ

Το σύστημα παλμικής δειγματοληψίας και διασύνδεσης με φασματόμετρο μάζας αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας για την παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο των πτητικών οργανικών ενώσεων που βρίσκονται σε ένα αέριο μείγμα. Πρόκειται για ένα σύστημα που χρησιμοποιεί μικροπνευματικές διατάξεις για να εισάγει περιοδικά στο αναλυτικό όργανο μικροποσότητες αερίου δείγματος.

Είναι ένα σύστημα δειγματοληψίας που συνδυάζει πνευματικά, μηχανικά και ηλεκτρονικά μέρη για απευθείας, ταχύτατη, ευέλικτη δειγματοληψία αερίων και ατμών πτητικών οργανικών ενώσεων. Έχει δυνατότητα για λήψη πολύ μικρών δειγμάτων (π.χ. 1 sec και κάτω από αυτό) με ένα περιοδικό τρόπο που καθορίζεται από εναλλασσόμενα διαστήματα δειγματοληψίας και μη δειγματοληψίας. Ένας κύκλος δειγματοληψίας αποτελείται από χρόνο δειγματοληψίας (π.χ. 1 sec) και χρόνο μη δειγματοληψίας (π.χ. 50 sec). Το σύστημα μπορεί να πραγματοποιεί ένα μεγάλο ή μικρό αριθμό συνεχών κύκλων δειγματοληψίας που που ποογραμματίζονται από τον χειριστή. Τα βασικά χαρακτηριστικά του συστήματος είναι η ολοκλήρωση (συνδυασμός δειγματοληψίας, χρωματογραφικού διαχωρισμού και αυτοματισμού σε μια συσκευή) και η ελάχιστη απώλεια δείγματος (σε σχέση π.χ. με σύριγγα δειγματοληψίας ή σε σχέση με συστήματα παγίδευσης – εκρόφησης). Δεν χρησιμοποιεί για την λήψη και μεταφορά του δείγματος ενδιαμέσως αντλίες ή βαλβίδες και επομένως εξασφαλίζεται η μη μόλυνση του δείγματος.

Το παλμικό σύστημα δειγματοληψίας αποτελείται από τρεις «αδρανείς», ομόκεντρους σωλήνες που σε γενικές γραμμές λειτουργούν ως εξής (λεπτομέρειες στην εικόνα 5.8):

- Ο εξωτερικός σωλήνας φέρνει το δείγμα από το περιβάλλον (περιβαλλοντικός αέρας, αντιδραστήρας) στο εσωτερικό του συστήματος.
- Ο δεύτερος σωλήνας κατά την φάση δειγματοληψίας οδηγεί το δείγμα στον τρίτο σωλήνα ή κατά την φάση της μη δειγματοληψίας απωθεί το δείγμα με τέτοιο τρόπο που δεν προσεγγίζει τον τρίτο ομόκεντρο σωλήνα.
- Ο τρίτος σωλήνας (συνήθως τριχοειδής στήλη) δέχεται εναλλάξ δείγμα (φάση δειγματοληψίας) και φέρον αέριο (φάση μη δειγματοληψίας). Ο σωλήνας αυτός αποτελεί την χρωματογραφική στήλη (αέρια χρωματογραφία).

Στο χρονικό διάστημα μεταξύ δύο εισαγωγών δείγματος (idle time) δίνεται ο χρόνος για ανάλυση του αέριου δείγματος. Το σύστημα παλμικής δειγματοληψίας έχει την δυνατότητα δειγματοληψίας σε ατμοσφαιρική πίεση χωρίς να μειώνει τον χρόνο ζωής του φασματόμετρου μάζας αφού σε φάση μη δειγματοληψίας προστατεύεται από συνεχή ροή He. Στην εικόνα 5.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του συστήματος παλμικής δειγματοληψίας σε λειτουργία δειγματοληψίας (sampling) και αναμονής (stand by).



Εικόνα 5.7: Διάγραμμα ροής συστήματος παλμικής δειγματοληψίας

Στην εικόνα 5.8 που ακολουθεί παρουσιάζεται αναλυτικότερα ο βασικός σχεδιασμός του συστήματος παλμικής δειγματοληψίας.



Εικόνα 5.8: Βασικός σχεδιασμός συστήματος παλμικής δειγματοληψίας

Πιο συγκεκριμένα το αέριο δείγμα κατευθύνεται προς την είσοδο του ανιχνευτή (MS) μέσω του εξωτερικού σωλήνα. Για την άντληση του αερίου δείγματος εντός του ανιχνευτή εφαρμόζεται υποπίεση στη έξοδο Α. Η επίτευξη συγκεκριμένης ροής στον εξωτερικό σωλήνα πραγματοποιείται με ρύθμιση της υποπίεσης αυτής. Με την εφαρμογή κατάλληλης υποπίεσης στην έξοδο Β ένα μέρος του αερίου δείγματος κατευθύνεται μέσω του ενδιάμεσου σωλήνα προς τον εσωτερικό σωλήνας ο οποίος είναι μια τριχοειδής στήλη μεταφέρει ένα μικρό μέρος του αερίου δείγματος στον χώρο ιονισμού του φασματομέτρου μάζας.

Η δειγματοληψία μπορεί να είναι συνεχής ή παλμική. Στην περίπτωση της παλμικής δειγματοληψίας και κατά το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο παλμών που δεν είναι επιθυμητή η εισαγωγή δείγματος στο φασματόμετρο μάζας, η υποπίεση στην έξοδο Β αντικαθίσταται με παροχή ενός αδρανούς αερίου (συνήθως He). Το αδρανές αέριο διατρέχει τον ενδιάμεσο σωλήνα κατά αντιρροή και έτσι εμποδίζεται η είσοδος δείγματος στον εσωτερικό σωλήνα.

Αξίζει να επισημανθούν τα εξής χαρακτηριστικά του συστήματος παλμικής δειγματοληψίας:

- Το σύστημα δεν επιτρέπει αραίωση του δείγματος κατά την είσοδο στον πρώτο και δεύτερο σωλήνα άρα μπορεί συνεχώς και δυναμικά να παρακολουθεί τις συγκεντρώσεις ουσιών σε αντιδραστήρα σε πραγματικό χρόνο.
- Χαρακτηριστικές ροές αερίου δείγματος στην είσοδο 20 100 ml/min.
- Δυνατότητα για δειγματοληψία από τον βιοαντιδραστήρα σε πίεση 1 atm ή με μικρές αποκλίσεις από αυτήν.
- Δυνατότητα να ελέγχεται η πίεση στην χρωματογραφική στήλη μέσω της πίεσης του φέροντος αερίου.
- Δυνατότητα για ισοθερμοκρασιακή θέρμανση του συστήματος σε θερμοκρασίες μεταξύ θερμοκρασίας περιβάλλοντος και 240 °C.
- Δυνατότητα δημιουργίας «φράγματος διάχυσης» μέσω της διοχέτευσης του φέροντος αερίου κατά αντίθετη φορά από αυτή για την είσοδο στην χρωματογραφική στήλη. Το φράγμα αυτό δημιουργείται μπροστά από τον δεύτερο (ενδιάμεσο) σωλήνα και επιτρέπει μόνο την είσοδο του φέροντος αερίου στην χρωματογραφική στήλη. Η δημιουργία «φράγματος» γίνεται με ρύθμιση κατάλληλη της «αντιρροής» του φέροντος αερίου. Πολύ χαμηλή αντιρροή σπάζει το εν λόγω φράγμα ενώ πολύ μεγάλη αντιρροή συμπιέζει το δείγμα κατά την είσοδό του στην χρωματογραφική στήλη.
- Ο σχεδιασμός του συστήματος επηρεάζει την ταχύτητα εναλλαγής μεταξύ δειγματοληψίας
   / μη δειγματοληψίας, τον κενό όγκο εντός των σωληνώσεων του συστήματος και τους περιορισμούς ροών. Οι παράμετροι αυτοί είναι εκτός ελέγχου του χειριστή.
- Δυνατότητα ελέγχου της θερμοκρασίας του συστήματος, της πίεσης και της γραμμικής ταχύτητας της ροής.

Η θερμοκρασία επηρεάζει την πυκνότητα των αερίων, το ιξώδες και την ταχύτητα διάχυσης. Αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση των τιμών των παραμέτρων αυτών. Οι εν λόγω παράμετροι επηρεάζουν την γραμμική ταχύτητα στρωτής ροής. Η θερμοκρασία επίσης επηρεάζει σημαντικά τον χρόνο παραμονής στο σύστημα, την θερμική σταθερότητα των προς ανάλυση ουσιών καθώς και την σταθερότητα της ακίνητης φάσης στην χρωματογραφική στήλη.

Συμπερασματικά:

 Χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας αυξάνει τον χρόνο χρήσης του συστήματος και της στήλης.

- Χαμηλή θερμοκρασία κατακρατεί τις ουσίες με χαμηλή τάση ατμών οι οποίες μπορεί να «μολύνουν» την στήλη και επιτρέπει την απομάκρυνσή τους κατά την φάση της μη δειγματοληψίας.
- Αλλαγή στην θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος δειγματοληψίας αλλάζει τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος.

Η πίεση έχει σημαντικές επιδράσεις στα αέρια και τις πτητικές οργανικές ενώσεις. Επηρεάζει την πυκνότητα και την ταχύτητα διάχυσης (όχι το ιξώδες). Επίσης, επηρεάζει την ροή εντός της χρωματογραφικής στήλης. Αύξηση της πίεσης συνεπάγεται αύξηση των τιμών των εν λόγω παραμέτρων.

Πολύ σημαντικός παράγοντας είναι ο υπολογισμός του όγκου δειγματοληψίας. Ο όγκος αυτός υπολογίζεται από τις διαστάσεις του εξωτερικού σωλήνα. Ο όγκος του δείγματος που πραγματικά μεταφέρεται στην στήλη επηρεάζεται από:

- την ροή του δείγματος στον εξωτερικό σωλήνα,
- τις αλληλεπιδράσεις με τις επιφάνειες του σωλήνα,
- την θερμοκρασία και την πίεση,
- τον χρόνο δειγματοληψίας [π.χ. όγκος δείγματος = χρόνος δειγματοληψίας (1sec) x ροή δείγματος στην χρωματογραφική στήλη (2 mL/min) ήτοι 1 sec x 2 mL/min = 33 μL]

# 5.4 ΥΨΗΛΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (HIGH SPEED GAS CHROMATOGRAPHY)

Η αέρια χρωματογραφία είναι η μέθοδος με την οποία ένα σύνθετο μείγμα αερίων ή/και πτητικών οργανικών ενώσεων μπορεί να διαχωριστεί στα συστατικά του και να αναλυθεί. Το φασματόμετρο μάζας είναι ο πιο αποτελεσματικός ανιχνευτής της αέριας χρωματογραφίας. Ο τυπικός αέριος χρωματογράφος αποτελείται από το σύστημα εισαγωγής, τον φούρνο θέρμανσης και τον ανιχνευτή. Το όργανο έχει διαστάσεις περίπου 80X80X80 cm, βάρος περίπου 90 kgs και κατανάλωση περίπου 3 kW. Σημειώνεται ότι η σημερινή τάση τείνει σε σμίκρυνση του αέριου χρωματογράφου με δραματική μείωση των ογκωδών φούρνων και χρήση τριχοειδών στηλών μήκους λιγότερο των 1-2 μέτρων με απευθείας θέρμανση και πολύ χαμηλή κατανάλωση (π.χ. <40W). Η «υψηλής ταχύτητας αέρια χρωματογραφία» (high speed gas chromatography) δίνει χρωματογραφική ανάλυση από 1 sec έως 240 sec.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι βασικές έννοιες και εξισώσεις της αέριας χρωματογραφίας όπως χρησιμοποιούνται στην διδακτορική διατριβή (Πίνακας 5.2).

Βασική έννοια	Τύπος	Διευκρινήσεις
σταθερά κατανομής	$\mathbf{K} = \frac{C_S}{C_M}$	C <sub>s</sub> η συγκέντρωση της ουσίας στην ακίνητη φάση C <sub>M</sub> η συγκέντρωση της ουσίας στην κινητή φάση
παράγοντας κατακράτησης	$\mathbf{k'_A} = \frac{t_R - t_M}{t_M}$	t <sub>R</sub> , t <sub>M</sub> οι χρόνοι ανάσχεσης ουσίας προς προσδιορισμό και ουσίας που δεν κατακρατείται από την στήλη αντίστοιχα Βέλτιστοι διαχωρισμοί: 1 <k<sup>′<sub>A</sub>&lt;10</k<sup>
παράγοντας εκλεκτικότητας	$\alpha = \frac{K_B}{K_A}$	K <sub>B</sub> , K <sub>A</sub> οι σταθερές κατανομής για την ισχυρότερα και την ασθενέστερα κατακρατούμενη ουσία
διαχωριστική ικανότητα	$R_{S} = 2 \; \left( \; \frac{t_{R2} - t_{R1}}{W_2 + W_1} \; \right)$	t <sub>R1</sub> t <sub>R2</sub> : χρόνοι ανάσχεσης W <sub>1</sub> W <sub>2</sub> : πλάτος κορυφών
διαχωριστική ικανότητα σε σχέση με τον αριθμό των θεωρητικών δίσκων Ν	$R_{S} = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right) \left(\frac{k_B^{'}}{1 + k_B^{'}}\right)$	N: ο αριθμός των θεωρητικών δίσκων σύμφωνα με το αντίστοιχο μοντέλο αέριας χρωματογραφίας
ασυμμετρία κορυφής	$A_{\rm S} = \frac{B}{A}$	<ul> <li>Α: απόσταση από το άκρο μπροστά της βάσης της κορυφής έως το κέντρο της κορυφής</li> <li>Β: απόσταση από το κέντρο της κορυφής έως το τέλος της κορυφής</li> </ul>

Πίνακας 5.2: Βασικές έννοιες και εξισώσεις της αέριας χρωματογραφίας στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής

E.

Οι βασικές εξισώσεις που διέπουν την αέρια χρωματογραφία είναι:

A. Hagen – Poiseuille

B. Van Deemter

• Εξίσωση Hagen – Poiseuille

Είναι μια εξίσωση που υπολογίζει την ογκομετρική παροχή σε σωλήνα (Q) από την πτώση πίεσης του ρευστού που ρέει στο σωλήνα. Οι προϋποθέσεις για την εφαρμογή της είναι: α) ασυμπίεστα ρευστά, β) στρωτή ροή. Η εξίσωση αυτή ισχύει για σωλήνα οποιουδήποτε μήκους και για τριχοειδή στήλη.

$$\mathbf{Q} = \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P \,\pi \,R^4}{8 \,\eta \,L}$$

όπου:

Q: ροή ρευστού, V: ο όγκος του ρευστού που μεταφέρεται σε συνάρτηση με τον χρόνο t, ΔΡ: η διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο άκρων, R: εσωτερική ακτίνα σωλήνα, η: ιξώδες ρευστού, L: μήκος σωλήνα.

Ειδικά όταν ληφθεί υπόψιν ότι στην χρωματογραφική στήλη : 1) το φέρον αέριο δεν είναι ασυμπίεστο και 2) το φέρον αέριο κατά την κίνησή του διαστέλλεται,

τότε η εξίσωση γίνεται:

$$u_{o} = \frac{(P_{i}^{2} - P_{o}^{2})R^{2}}{16 \eta L P o} \quad \acute{\eta} \mathbf{Q}_{o} = \frac{dV_{o}}{dt} = \frac{(P_{i}^{2} - P_{o}^{2})\pi R^{4}}{16 \eta L P o}$$

όπου, το **i** δηλώνει την είσοδο (inlet) και το **o** την έξοδο (outlet) του σωλήνα, το **V**<sub>o</sub> είναι ο όγκος του ρευστού στην πίεση εξόδου και το **u**<sub>o</sub> η ταχύτητα του ρευστού στην πίεση εξόδου.

Απλουστευμένη μορφή είναι η εξής:

$$u_{o} = \frac{(P^{2} - 1)}{P^{2}} \frac{R^{2} P_{i}}{16 \eta L} \text{ } \textbf{\acute{n}} \text{ } \textbf{Q}_{o} = \frac{dV_{o}}{dt} = \frac{(P^{2} - 1)}{P^{2}} \frac{\pi R^{4} P_{i}}{16 \eta L}$$

Στην περίπτωση που στην έξοδο υπάρχει κενό τότε  $P^2 >>>1$  και ο λόγος  $\frac{(P^2-1)}{P^2}$  απαλείφεται.

Για παράδειγμα στην περίπτωση δειγματοληψίας αέρα από 1 atm και χρήση φασματόμετρου μάζας ως ανιχνευτή, η ροή στην έξοδο της χρωματογραφικής στήλης υπολογίζεται ως :

$$Q_{\varepsilon\xi\delta\delta\delta\delta\delta} = 60 \text{ x } \frac{Pi \pi R^4}{16 \eta L}$$

όπου:

Q: mL/min,  $P_i$ : µbar, R: cm, L:cm,  $\eta$ : 186 x 10<sup>-6</sup> poise ( $\alpha$ épaç, 25°C)

• Εξίσωση Van Deemter

Καταρχήν ένα θεωρητικό μοντέλο για τις διεργασίες στην χρωματογραφική στήλη είναι αυτό των θεωρητικών πλακών. Θεωρητικές πλάκες είναι οι διαδοχικές ισορροπίες του δείγματος μεταξύ κινούμενης και ακίνητης φάσης. Οι θεωρητικές πλάκες είναι έννοιες «θεωρητικές» για την διευκόλυνση της κατανόησης και παρακολούθησης του φαινομένου. Χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της απόδοσης μιας χρωματογραφικής στήλης. Το μέγεθος HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate: Ισοδύναμο ύψος μιας θεωρητικής πλάκας) υπολογίζεται ως:

HETP = L / N

όπου, L: μήκος στήλης και Ν: ο αριθμός των θεωρητικών πλακών.

Ο αριθμός των θεωρητικών πλακών μιας χρωματογραφικής στήλης μπορεί να βρεθεί εξετάζοντας μια χρωματογραφική κορυφή μετά την έκλουση από την παρακάτω εξίσωση :

$$N = \frac{5,55 t_R^2}{W_{1/2}^2}$$

όπου w\_{1/2} είναι το πλάτος της κορυφής στο μισό ύψος της.

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι κάθε στήλη παρουσιάζει διαφορετικό αριθμό θεωρητικών πλακών για τα διαφορετικά συστατικά ενός μείγματος.

Η εξίσωση Van Deemter περιγράφει ένα πιο αξιόπιστο μοντέλο σε σχέση με το μοντέλο των θεωρητικών πλακών για τις διεργασίες μέσα στην χρωματογραφική στήλη. Η εξίσωση αυτή συνδέει την γραμμική (στρωτή) ταχύτητα του ρευστού με παραμέτρους που περιγράφουν την διαχωριστική ικανότητα της χρωματογραφικής στήλης.

Μια γενική έκφραση αυτής της εξίσωσης είναι:

$$\mathsf{HETP} = \mathsf{A} + \frac{B}{u} + \mathsf{C} \mathsf{u}$$

όπου, u είναι η μέση ταχύτητα της κινητής φάσης, A, B, και C είναι παράγοντες που εξαρτώνται από τα διάφορα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα μέσα στην στήλη.

Τρία φαινόμενα επηρεάζουν την κίνηση του δείγματος εντός της στήλης και επομένως την μορφή της χρωματογραφικής κορυφής:

- A. Η διάχυση Eddie που αφορά στην κίνηση σε διαφορετικές διαδρομές μεταξύ του πληρωτικού υλικού (πολλαπλότητα διαδρομών ροής). Εκφράζεται από τον παράγοντα Α της εξίσωσης.
- Β. Η διαμήκης διάχυση κατά μήκος της στήλης. Η διεύρυνση των κορυφών οφείλεται στην διάχυση της ουσίας από το πυκνό κέντρο της ζώνης προς το αραιότερο πρόσθιο ή οπίσθιο τμήμα της, δηλαδή κατά την κατεύθυνση ροής της κινητής φάσης και αντίθετα προς αυτήν. Μεγάλη ταχύτητα της κινητής φάσης περιορίζει αυτήν την μορφή διάχυσης. Εκφράζεται από τον παράγοντα Β της εξίσωσης.
- C. Η μεταφορά μάζας μεταξύ ακίνητης και κινητής φάσης. Εάν η ταχύτητα της κινητής φάσης είναι μεγάλη και η προς ανάλυση ουσία έχει ισχυρή συνάφεια με την ακίνητη φάση τότε τα μόρια της προς ανάλυση ουσίας στην κινητή φάση θα προηγηθούν σε σχέση με τα μόρια της στην ακίνητη φάση (διεύρυνση κορυφής). Εκφράζεται από τον παράγοντα C της εξίσωσης.

Η εξίσωση Van Deemter μπορεί να δώσει εκτιμήσεις για το πόσο οξείες και συμμετρικές μπορεί να είναι οι χρωματογραφικές κορυφές. Όσο πιο μικρός αριθμός είναι το HETP της εξίσωσης τόσο καλύτερος ο διαχωρισμός.

Η εξίσωση Van Deemter σε διάγραμμα (Σχήμα 5.1):



Σχήμα 5.1: Η εξίσωση Van Deemter σε διάγραμμα: η ταχύτητα της κινητής φάσης (mobile phase velocity) συναρτήσει του ύψους μιας θεωρητικής πλάκας (height of theoretical plate) (πηγή:http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical\_Chemistry/Analytical\_Chemistry\_2.0/12\_Chromatographic\_a nd\_Electrophoretic\_Methods/) Για τον υπολογισμό της κατάλληλης γραμμικής ταχύτητας (και ογκομετρικής παροχής) συναρτήσει των χαρακτηριστικών της στήλης και προκειμένου να αριστοποιηθεί ο χρωματογραφικός διαχωρισμός χρησιμοποιούνται γραφήματα που έχουν υπολογιστεί με τις εξής παραδοχές:

- Φέρον αέριο (He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>)
- Συντελεστής διάχυσης D= 0,3 cm<sup>2</sup>/s, 0,1 cm<sup>2</sup>/s, 0,4 cm<sup>2</sup>/s αντιστοίχως για He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>
- Παράγοντας κατακράτησης (capacity): 5
- P<sub>εισόδου</sub> : 1 atm
- Φασματόμετρο μάζας ως ανιχνευτής (δηλαδή ύπαρξη κενού στην έξοδο της στήλης)

## 5.5 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ: ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΟΙΚΙΑΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ ΚΟΥΖΙΝΑΣ

#### 5.5.1 Κριτήρια επιλογής διεργασίας πιλοτικής εφαρμογής

Στην διδακτορική αυτή εργασία βασικός στόχος είναι να εφαρμοστεί η χρήση της παλμικής δειγματοληψίας σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία και φασματομετρία μάζας (PS-GC-MS) για την παρακολούθηση πραγματικού χρόνου χημικής ή βιοχημικής διεργασίας. Ως μελέτη εφαρμογής (case study) επιλέχθηκε η κομποστοποίηση οργανικού κλάσματος οικιακών απορριμμάτων κουζίνας. Η επιλογή της κομποστοποίησης έγινε με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

- η διεργασία της κομποστοποίησης είναι μια βιοχημική διεργασία που λαμβάνει χώρα σε σχετικά ήπιες συνθήκες P,T, %RH,
- παράγονται αέρια και πτητικές οργανικές ενώσεις των οποίων η σύνθεση και το προφίλ είναι σε γενικές γραμμές γνωστά,
- υπάρχει συγκεκριμένος αριθμός παραμέτρων ελέγχου της διεργασίας (είδος και ποσότητα του υποστρώματος, θερμοκρασία, υγρασία, PH και διαθεσιμότητα οξυγόνου),
- έχει χαμηλού κόστους κατασκευή πιλοτικού αντιδραστήρα,
- αποτελεί ερευνητικό αντικείμενο και βιομηχανική διεργασία εξειδικευμένων ομάδων και οργανισμών στην Ελλάδα και διεθνώς,
- υπάρχει πρωτοτυπία στην εφαρμογή.

Για την καλύτερη κατανόηση και σύνδεση της διεργασίας με τα εκλυόμενα αέρια και τις πτητικές οργανικές ενώσεις έγινε συστηματική μελέτη και επεξεργασία μετρήσεων σε ελεγχόμενα πειράματα κομποστοποίησης οικιακών απορριμμάτων κουζίνας χρησιμοποιώντας τροποποιημένους εμπορικούς κάδους οικιακών απορριμμάτων με διαφορετικά είδη αερισμού (προπαρασκευαστικός κύκλος πειραμάτων). Από τον προπαρασκευαστικό κύκλο αντλήθηκαν δεδομένα και εμπειρία για την ανάπτυξη της αναλυτικής μεθόδου παρακολούθησης των εκλυομένων αερίων και πτητικών οργανικών ενώσεων καθώς και για τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα πιλοτικής κομποστοποίησης.

## 5.5.2 Η διεργασία της κομποστοποίησης

Η κομποστοποίηση αποτελεί την αερόβια βιολογική διεργασία αποδόμησης του οργανικού κλάσματος των στερεών αποβλήτων υπό ελεγχόμενες συνθήκες (θερμοκρασίας, υγρασίας, παρουσίας οξυγόνου) και σταδιακής μετατροπής του σε ένα βιολογικά σταθεροποιημένο προϊόν, το κομπόστ (Epstein, 1997). Πρόκειται για μια βιοχημική διεργασία που σε αερόβιες συνθήκες παράγει διοξείδιο του άνθρακα, νερό, θερμότητα και ένα τελικό προϊόν που είναι φιλικό προς το περιβάλλον και αξιοποιήσιμο ως φυσικό εδαφοβελτιωτικό και λίπασμα (Peigné & Girardin, 2004). Κατά την διεργασία της κομποστοποίησης η βιοαποδόμηση της οργανικής ύλης γίνεται από αερόβιους μικροοργανισμούς οι οποίοι καταναλώνουν οξυγόνο για την διάσπαση σύνθετων οργανικών ενώσεων σε ενδιάμεσα προϊόντα και στην συνέχεια σε απλούστερες ενώσεις (βιοσταθεροποιηση οργανικής ύλης υποστρώματος), παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα, νερό και θερμότητα (Epstein, 1997).



Εικόνα 5.9: Διαγραμματική απεικόνιση της διεργασίας της κομποστοποίησης (προσαρμοσμένο από Epstein, 1997)

Βασικές παράμετροι της διεργασίας της κομποστοποίησης είναι το είδος και η ποσότητα του υποστρώματος, η θερμοκρασία, η διαθεσιμότητα του οξυγόνου, η υγρασία και το pH (Adhikari et

al., 2008; Kumar et al., 2010). Η θερμοκρασία μεταβάλλεται κυρίως κατά την θερμόφιλη φάση και επηρεάζει άμεσα την μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών, το επίπεδο του pH συνδέεται με την μικροβιακή ανάπτυξη και την έκλυση αμμωνίας, η υγρασία κυρίως επηρεάζει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των πρώτων υλών του υποστρώματος, ο λόγος C/N είναι σημαντικός για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και ο αερισμός έχει σημαντική επίδραση στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών και ο αερισμός έχει σημαντική επίδραση στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών και ο αερισμός έχει σημαντική επίδραση στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών και ο αερισμός έχει σημαντική επίδραση στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών και τις εκπομπές αερίων. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι παράμετροι της διεργασίας της κομποστοποίησης δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους αλλά συσχετίζονται. Οι εν λόγω παράμετροι πρέπει να ελεγχθούν κατάλληλα για την επίτευξη επιθυμητού τελικού προϊόντος (ωρίμανση του κομπόστ)(Komilis et al., 2004; Guo et al., 2012; Huet et al.,2012).

Στην διεργασία της κομποστοποίησης διακρίνονται δύο γενικές φάσεις:

- η ενεργή φάση κατά την οποία παρατηρείται έντονη μικροβιακή δραστηριότητα που καταλήγει στην αποσύνθεση των βιοαποικοδομήσιμων συστατικών και διαρκεί 2-8 εβδομάδες ανάλογα με τα τεχνικά μέσα που χρησιμοποιούνται προς υποστήριξη των βιοχημικών διεργασιών,
- η φάση ωρίμανσης (χουμοποίηση), διάρκειας 4-12 εβδομάδων, κατά την οποία τα εναπομείναντα οργανικά υλικά μετατρέπονται σε χουμικές ενώσεις (σύνθεση σταθερότερων και συνθετότερων οργανικών ενώσεων).

Κυριάρχο ρόλο στην πορεία της κομποστοποίησης κατέχουν οι μικροοργανισμοί. Στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 5.2) παρουσιάζονται οι κατηγορίες των μικροοργανισμών ανάλογα με το θερμοκρασιακό εύρος ανάπτυξής τους.



Copyright © 2006 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

Σχήμα 5.2: Ρυθμός ανάπτυξης κατηγοριών μικροοργανισμών (ψυχρόφιλοι, μεσόφιλοι, θερμόφιλοι, υπερθερμόφιλοι) ανά επίπεδο θερμοκρασίας (Πηγή: http://academic.pgcc.edu/)

Οι φάσεις της κομποστοποίησης και οι κύριες βιοχημικές αντιδράσεις της διεργασίας παρουσιάζονται στην εικόνα 5.10 που ακολουθεί.



Εικόνα 5.10: Φάσεις κομποστοποίησης και κύριες βιοχημικές αντιδράσεις (προσαρμοσμένο από Peigné & Girardin, 2004)

Η ανοργανοποίηση και η χουμοποίηση είναι οι βασικές διεργασίες αποδόμησης της οργανικής ύλης του υποστρώματος. Κατά την κομποστοποίηση εκλύονται αέρια (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>x</sub>) και πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs)(Hellmann et al.,1997; Tamura et al., 1999). Εξ αυτών, τα VOCs, το H<sub>2</sub>S και η NH<sub>3</sub> παράγουν δυσάρεστες οσμές.

Σύμφωνα με τους Krzymien et al. (1999) οι πτητικές οργανικές ενώσεις που εκλύονται είναι οι εξής: οξυγονούχες ενώσεις (αλδεϋδες, κετόνες, αλκοόλες κλπ.), αζωτούχες ενώσεις (αμίνες, νιτρίλια κλπ.), θειούχες ενώσεις (σουλφίδια κλπ.), αλκάνια (πεντάνιο, εξάνιο κλπ.), τερπένια και αρωματικές ενώσεις.

Βασικά συστήματα κομποστοποίησης είναι τα εξής:

- το σύστημα σειραδίων (windrows),
- το σύστημα του αεριζόμενου στατικού σωρού (static aeration piles),
- οι κλειστοί βιοαντιδραστήρες (in-vessel systems).

## 5.5.3 Ανάλυση και σχολιασμός των βασικών παραμέτρων της διεργασίας της κομποστοποίησης

Πρόκειται για φυσικές, χημικές και βιολογικές παραμέτρους της διεργασίας που μπορούν να ρυθμιστούν με στόχο την αύξηση του ρυθμού βιοαποδόμησης των οργανικών ουσιών του υποστρώματος.

#### Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία αποτελεί μια από τις βασικότερες παραμέτρους ελέγχου και παρακολούθησης της κομποστοποίησης διότι συνδέεται με την δραστηριότητα των μικροοργανισμών στο υπόστρωμα και αποτελεί σημαντικό δείκτη της ομαλής εξέλιξης της διεργασίας (Haug, 1993; Kaiser, 1996; Tang et al.,2011). Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι φάσεις της διεργασίας της κομποστοποίησης με βάση την θερμοκρασιακή εξέλιξη του υποστρώματος (Diaz et al., 2007).

Μεσόφιλη φάση: Κατά την πρώτη φάση της διεργασίας της κομποστοποίησης παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος από την θερμοκρασία περιβάλλοντος σε θερμοκρασίες χαρακτηριστικές της μεσόφιλης φάσης (T<40°C - 45°C). Σε αυτό το στάδιο οι μικροοργανισμοί που επικρατούν είναι τα μεσόφιλα βακτήρια τα οποία αναπτύσσονται με γρήγορους ρυθμούς σε εύρος θερμοκρασίας  $25^{\circ}$ C –  $45^{\circ}$ C και πραγματοποιούν την βιοαποδόμηση των εύκολα αποδομήσιμων ουσιών όπως πρωτεϊνών και σακχάρων (Hellmann et al., 1997). Όταν η θερμοκρασία φθάσει τους 45°C οι μεσόφιλοι πληθυσμοί πεθαίνουν και τους διαδέχονται τα θερμόφιλα βακτήρια (λ.χ. το γένος Bacillus). Η γρήγορη αποδόμηση οδηγεί στην αύξηση της θερμοκρασίας και την μείωση του pH λόγω της παραγωγής οργανικών οξέων. Το αρχικό αυτό στάδιο είναι πολύ κρίσιμο για την πορεία της διεργασίας διότι οδηγεί στην άνοδο της θερμοκρασίας του υποστρώματος στα επίπεδα της θερμόφιλης φάσης το οποίο αποτελεί προαπαιτούμενο για μια γρήγορη και πληρέστερη κομποστοποίηση (Lin, 2008; Kumar et al., 2010). Θερμόφιλη φάση: Όταν η θερμοκρασία φθάσει τους 45-50 °C οι μεσόφιλοι μικροοργανισμοί δίνουν την θέση τους στους θερμόφιλους οι οποίοι αναπτύσσονται σε θερμοκρασίες μεταξύ 45°C - 70°C (Hellmann et al., 1997). Οι κυρίαρχοι θερμόφιλοι μικροοργανισμοί είναι οι θερμόφιλοι μύκητες οι οποίοι βιοαποδομούν πολυπλοκότερες ουσίες όπως λ.χ. πολυσακχαρίτες (κυτταρίνη, λιγνίνη). Η βιοαποδόμηση της λιγνίνης ξεκινά στην διάρκεια της θερμόφιλης φάσης (Tuomela et

al., 2000). Άλλοι παρόντες θερμόφιλοι μικροοργανισμοί, που κυριαρχούν σε θερμοκρασίες άνω των 55 °C, είναι ορισμένα είδη ακτινομυκήτων και θερμόφιλων βακτηρίων (Diaz et al., 2007) οι οποίοι διασπούν σύνθετα μακρομόρια (π.χ. λίπη).

Το pH αυξάνει λόγω της αποδόμησης των οργανικών οξέων και της συσσώρευσης αλάτων που προκύπτουν από την εξάτμιση του νερού. Η ενέργεια που παράγεται από την μικροβιακή δραστηριότητα οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Συχνά παρατηρείται (π.χ. στην κομποστοποίηση γεωργικών υπολειμμάτων) στο συγκεκριμένο στάδιο η θερμοκρασία να ανέρχεται πάνω από την οριακή τιμή των 70°C οπότε οι μικροοργανισμοί πεθαίνουν ή εξακολουθούν να υπάρχουν σε λανθάνουσα μορφή. Για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου χρησιμοποιούνται κατάλληλα συστήματα αερισμού τα οποία προσφέρουν επιπλέον και την απαιτούμενη οξυγόνωση του υποστρώματος. Τα συστήματα ελέγχου και ρύθμισης των κρίσιμων παραμέτρων της κομποστοποίησης (π.χ. παροχή υγρασίας, αερισμός, ανάδευση) επηρεάζουν σημαντικά την διάρκεια της θερμόφιλης φάσης. Η λήξη της εν λόγω φάσης σηματοδοτείται από σταδιακή πτώση της θερμοκρασίας.

**Φάση πτώσης θερμοκρασίας** (δεύτερη μεσόφιλη φάση): Κατά το στάδιο αυτό το υπόστρωμα υπόκειται σε μια δεύτερη μεσόφιλη φάση (T<40°C–45°C). Παρατηρείται βαθμιαία μείωση της θερμοκρασίας λόγω ελάττωσης της θερμότητας που παράγεται από την μειωμένη μικροβιακή δραστηριότητα. Η πτώση της μικροβιακής δραστηριότητας οφείλεται στο ότι οι διαθέσιμες πηγές βιοαποδομήσιμων οργανικών ουσιών έχουν μειωθεί. Οι θερμόφιλοι μικροοργανισμοί περιορίζονται και νέοι πληθυσμοί (μεσόφιλοι λιγνινολυτικοί μύκητες και ακτινομήκυτες) κυριαρχούν στο υπόστρωμα αποδομώντας τις υπάρχουσες δυσδιάσπαστες οργανικές ενώσεις (π.χ. κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη)( Diaz et al., 2007). Οι μικροοργανισμοί αυτοί ευνοούνται στην συγκεκριμένη φάση της διεργασίας διότι είναι λιγότερο απαιτητικοί σε υγρασία, προτιμούν τις αναερόβιες συνθήκες και το ουδέτερο έως ελαφρά αλκαλικό pH.

**Φάση ωρίμανσης**: Η μειωμένη μικροβιακή δραστηριότητα και η πτώση της θερμοκρασίας που αυτή συνεπάγεται, οδηγεί στην μετάβαση σε μια τελική ψυχρόφιλη φάση κατά την οποία η θερμοκρασία του υποστρώματος προσεγγίζει την θερμοκρασία περιβάλλοντος και οι βιοχημικές διεργασίες της κομποστοποίησης ολοκληρώνονται (φάση ωρίμανσης). Αυτή η τελική φάση είναι σημαντική διότι χουμικές ενώσεις παράγονται με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ώριμου κομπόστ (Peigné & Girardin, 2004).

Αξίζει να επισημανθεί ότι η επίτευξη μιας κατάλληλης θερμόφιλης φάσης είναι απαραίτητη για την κομποστοποίηση (και ειδικότερα την κομποστοποίηση του οργανικού κλάσματος των οικιακών απορριμμάτων κουζίνας). Σχετικές μελέτες έδειξαν ότι η χρήση υποστηρικτικών συστημάτων γρήγορης εξωτερικής θέρμανσης του υποστρώματος δύσκολα παρέχει τις κατάλληλες συνθήκες διακύμανσης της θερμοκρασίας που ευνοούν την διαδοχή των ποικίλων μικροβιακών πληθυσμών ώστε να υπάρξει ικανοποιητική απόδοση της διεργασίας της κομποστοποίησης (Li et al., 2013).

#### Επίπεδο pH

Το επίπεδο του pH συσχετίζεται με τον ρυθμό βιοαποδόμησης καθώς και με τα είδη των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται στις βιοχημικές διεργασίες της κομποστοποίησης. Έρευνα που αφορά στην κομποστοποίηση οργανικών απορριμμάτων κουζίνας (Smårs et al., 2002) οδήγησε στο αποτέλεσμα ότι η διεργασία παρουσίασε τον υψηλότερο βαθμό βιοαποδόμησης όταν το επίπεδο του pH κυμαινόταν στο εύρος τιμών 6-8. Σύμφωνα με τους Nakasaki et al. (1993), που ερεύνησαν την εξάρτηση της μικροβιακής δραστηριότητας από το pH (στην κομποστοποιήση απορριμμάτων φαγητού), ένα βέλτιστο εύρος τιμών pH είναι της τάξης 7-8.

Γενικά, η διακύμανση του pH επηρεάζει την απόδοση της κομποστοποίησης και βασίζεται (σε υψηλό βαθμό) στην αποτελεσματικότητα ρύθμισης των προσθέτων που χρησιμοποιούνται και στην παραγωγή οργανικών οξέων και αμμωνίας. Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί είναι λιγότερο ευαίσθητοι στο επίπεδο του pH ενώ η μεταβολική δραστηριότητα των αερόβιων μικροοργανισμών, σε χαμηλά επίπεδα pH, συνήθως περιορίζεται για μεγάλο χρονικό διάστημα από την αρχή της διεργασίας γεγονός που επιμηκύνει τον χρόνο κομποστοποίησης και μειώνει την αποδοτικότητα (Li et al., 2013).

#### Υγρασία

Η υγρασία αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους της κομποστοποίησης καθώς επηρεάζει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υποστρώματος κατά την διεργασία αποδόμησης της οργανικής ύλης (Iqbal et al., 2010). Η υγρασία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην διαδικασία μεταφοράς των διαλυμένων θρεπτικών συστατικών που απαιτούνται για τις φυσιολογικές και

μεταβολικές δραστηριότητες των μικροοργανισμών και έχει αποδειχθεί ως κυρίαρχος παράγοντας στην αερόβια μικροβιακή δράση (Liang et al., 2003).

Σύμφωνα με σχετικές έρευνες το ιδανικό επίπεδο αρχικής περιεχόμενης υγρασίας για την βιοαποδόμηση υποστρωμάτων (διαφορετικών συστάσεων) κυμαίνεται μεταξύ 50% και 70% (Iqbal et al., 2010). Επίσης, σύμφωνα με τους Kumar et al. (2010), η βέλτιστη τιμή περιεχόμενης υγρασίας είναι 60% για την περίπτωση κομποστοποίησης υποστρώματος αποτελούμενου από φυτικά απορρίμματα και υπολείμματα φαγητού.

#### Λόγος C/N

Οι εμπλεκόμενοι μικροοργανισμοί που τελούν την αερόβια βιοαποδόμηση της οργανικής ύλης απαιτούν θρεπτικά στοιχεία (άνθρακας, άζωτο, φωσφόρος, κάλιο κ.α.) για τις μεταβολικές τους δράσεις (Diaz et al., 2007). Τον πιο σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν ο άνθρακας ως πηγή ενέργειας των μικροοργανισμών αλλά και δομικό τους στοιχείο και το άζωτο που απαιτείται για την ανάπτυξη των μικροβιακών κυττάρων. Ο λόγος C/N παίζει σημαντικό ρόλο καθώς οι διεργασίες κομποστοποίησης συνίστανται κυρίως σε αντιδράσεις βιολογικής αποδόμησης (Guo et al., 2012).

Ο προσδιορισμός ενός βέλτιστου λόγου C/N είναι μεγάλης σημασίας για την επίτευξη ενός επιθυμητού τελικού προϊόντος και κυρίως εξαρτάται από την προέλευση του υποστρώματος (Adhikari et al., 2008). Κατά την επιλογή της σύνθεσης του υποστρώματος ενδείκνυται ο λόγος C/N να κυμαίνεται μεταξύ 25-30 ώστε να εξασφαλιστεί γρήγορη κομποστοποίηση. Η επίτευξη ενός βέλτιστου λόγου C/N στο αρχικό υπόστρωμα είναι σημαντικός παράγοντας διότι η περίσσεια άνθρακα (υψηλός λόγος C/N) επιβραδύνει την διεργασία κομποστοποίησης ενώ η περίσσεια αζώτου (χαμηλός λόγος C/N) οδηγεί σε αύξηση των εκπομπών NH<sub>3</sub> και N<sub>2</sub>O, προκαλώντας προβλήματα δυσάρεστων οσμών.

Πρόσφατες έρευνες απέδειξαν ότι αποτελεσματική κομποστοποίηση μπορεί να λάβει χώρα και σε υποστρώματα με λόγο C/N χαμηλότερο από 25 (Huang et al., 2004; Zhu, 2007; Kumar et al., 2010) γεγονός που σημαίνει ότι υπόστρωμα αποτελούμενο από απορρίμματα φαγητού (που παρουσιάζει χαμηλό λόγο C/N ) μπορεί να οδηγήσει σε ικανοποιητική κομποστοποίηση.

#### Αερισμός

Ο αερισμός είναι σημαντικός παράγοντας στα συστήματα κομποστοποίησης όσον αφορά στην μικροβιακή ανάπτυξη και τις εκπομπές αερίων (Lin, 2008; lqbal et al., 2010; Guo et al., 2012). Σκοπός του αερισμού στην κομποστοποίηση είναι η διατήρηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου σε επαρκή επίπεδα και η ρύθμιση της θερμοκρασίας. Ο ρυθμός αερισμού επηρεάζει καθοριστικά την μικροβιακή δραστηριότητα, τον ρυθμό αποδόμησης της οργανικής ύλης και την διακύμανση της θερμοκρασίας σύμφωνα με έρευνες κομποστοποίησης απορριμμάτων φαγητού (Rasapoor et al., 2009; Gao et al., 2010). Σε αρκετές ερευνητικές εργασίες (Lu et al., 2001; Kim et al., 2008; Kumar et al., 2010; Guo et al., 2012), ο ρυθμός παροχής αέρα σε πειράματα κομποστοποίησης (απορριμμάτων φαγητού) με ικανοποιητικά αποτελέσματα, κυμάνθηκε στα επίπεδα 0.1–1 L min<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup> οργανικής ύλης.

# 5.6 ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΠΟΕ) – VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOCs)

Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (ΠΟΕ) (Volatile Organic Compounds – VOCs) είναι οργανικές ενώσεις που έχουν υψηλή τάση ατμών σε θερμοκρασία δωματίου. Ως πτητικές οργανικές ενώσεις ορίζονται οι οργανικές ενώσεις (εκτός του μεθανίου), με τα εξής χαρακτηριστικά (McClenny et al.,1999):

- τάση ατμών μεγαλύτερη από 0,1 Torr με θερμοκρασία 25  $^{\circ}$ C και πίεση 760 mm Hg
- σημείο ζέσεως μικρότερο των 300 °C
- 1-12 άτομα άνθρακα στο μόριο

Οι ΠΟΕ είναι πρακτικά η αέρια φάση που συνοδεύει τα υγρά και τα στερεά σε συνήθεις συνθήκες. Για τις περιπτώσεις μέτριας ή πολύ χαμηλής τάσης ατμών ο όρος που χρησιμοποιείται είναι ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (Semi-Volatile Organic Compounds – SVOCs). Οι ΠΟΕ είναι υπεύθυνες για την οσμή υγρών και στερεών. Προέρχονται από:

- φυσικά και συνθετικά υλικά,
- ζωντανούς οργανισμούς (και τον άνθρωπο),
- φυσικές και χημικές διεργασίες.

Το ενδιαφέρον για τις ΠΟΕ προέρχεται από το γεγονός ότι συνδέονται με σημαντικά φαινόμενα, διεργασίες, καταστάσεις και υλικά. Παραδείγματα αποτελούν:

- Οι ΠΟΕ στον εκπνεόμενο αέρα και τον ιδρώτα που συνδυάζονται με μεταβολικές καταστάσεις ή ασθένειες του ανθρώπου.
- 2) Οι ΠΟΕ που εκλύονται από υλικά και αντικείμενα του εσωτερικού χώρου όπως απορρυπαντικά, είδη ξύλου, χρώματα, βερνίκια, λόγω της μεσοπρόθεσμης και μακροπρόθεσμης επίδρασης στην υγεία.
- 3) Οι ΠΟΕ που προέρχονται: (α) από χημικές ή βιοχημικές διεργασίες επειδή συσχετίζονται με την απόδοση της διεργασίας και την ομαλή διεξαγωγή της, (β) από τα παραπροϊόντα που συνοδεύουν το κύριο προϊόν επειδή συσχετίζονται με επιδράσεις

στην ανθρώπινη υγεία ή στην καθαρότητα του προϊόντος, (γ) από τα απόβλητα της διεργασίας επειδή συνδέονται με τις εκπομπές από την διεργασία και το νομοθετικό πλαίσιο που τις διέπει. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν:

- Fisher-Tropsch διεργασία και απόδοση φίλτρων: παρακολούθηση θειούχων οργανικών ενώσεων που επηρεάζουν την δράση καταλυτών και έγκαιρος εντοπισμός της υπερπλήρωσης του φίλτρου (πετροχημικά)(J. Herbig et al, 2014)
- Βιοαντιδραστήρες για διεργασίες ζυμώσεων: παρακολούθηση ΠΟΕ ως μεταβολικών παραπροϊόντων ανάπτυξης και παραγωγής μικροβίων, παρακολούθηση πραγματικού χρόνου των ΠΟΕ στον απαγωγό αερίων βιοαντιδραστήρα (R. Gutmann et al., 2012)
- 4) Οι βιογενείς εκπομπές από τα φυτά και άλλους οργανισμούς (ισοπρένιο, τερπένια, αλκάνια, αλκένια, αλκοόλες, εστέρες, καρβονυλικές ενώσεις και οξέα) επειδή συνδέονται με τους κύκλους του άνθρακα και του αζώτου. Η βασική πτητική οργανική ένωση που εκπέμπουν τα φυτά είναι το ισοπρένιο. Η ισχυρή οσμή των φυτών προέρχεται από τα φύλλα τους (κυρίως τερπένια). ΠΟΕ εκπέμπουν επίσης τα ζώα, τα μικρόβια, οι μύκητες- fungi (μούχλες/moulds).
- 5) Οι ΠΟΕ που προέρχονται από καύσεις ορυκτών καυσίμων (βενζίνη, ντήζελ, γαιάνθρακας, φυσικό αέριο) επειδή συσχετίζονται με την απόδοση του καυσίμου αλλά και τις εκπομπές καυσαερίων (περιβαλλοντικοί κανονισμοί, υγεία).

Ανεξάρτητα από την προέλευσή τους, συγκεκριμένοι τύποι και ομάδες ΠΟΕ μπορούν να συσχετιστούν με την απόδοση διεργασιών, θέματα υγιεινής και ασφάλειας και το περιβάλλον. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.3) δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα.

Πίνακας 5.3: Συσχέτιση τύπων και ομάδων ΠΟΕ με απόδοση διεργασιών, υγιεινή και ασφάλεια, περιβάλλον

	Τύποι και ομάδες ΠΟΕ
Απόδοση διεργασιών	Βενζόλιο, τολουόλιο, ισοπρένιο, τερπένια, αλκοόλες, εστέρες,
	καρβονυλικές ενώσεις και οργανικά οξέα, σουλφίδια,
	φωσφίνες, αμίνες και αμίδια
Υγιεινή και Ασφάλεια	Ακετόνη, οξικός αιθυλεστέρας, βενζόλιο, τολουόλιο,
	μεθυλενοχλωρίδιο, φορμαλδεΰδη, υπερχλωροαιθυλένιο
	(CDC:www.cdc.gov/niosh/topics/indoorenv/chemicals)
Περιβάλλον (κλιματική	χλωρο-φθορο-υδρογονάνθρακες, τετραχλωροαιθυλένιο,
αλλαγή)	στυρένιο, λεμονένιο
	(EPA/Handbook: Control techniques for fugitive VOC emissions from chemical process facilities, EPA/625/R-93/005 March
	1994)

## 5.7 ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ (DATA VISUALIZATION)

Οι μετρήσεις (δεδομένα) είναι κατάλογοι αριθμών (συνεχείς αριθμοί - πίνακες αριθμών). Αυτή η μορφή των δεδομένων είναι κατάλληλη για επεξεργασία από υπολογιστή. Όταν τις μετρήσεις πρόκειται να τις αξιολογήσει άνθρωπος τότε η πιο κατάλληλη μορφή των μετρήσεων είναι οι εικόνες και τα γραφήματα.

Για παράδειγμα στην φασματομετρία μάζας το όργανο δίνει πίνακες τιμών που αντιστοιχούν στις μάζες και τις αφθονίες τους. Τυπικός τρόπος παρουσίασης των αποτελεσμάτων του φασματόμετρου μάζας είναι το φάσμα μάζας (ΦΜ). Το ΦΜ είναι καταγραφή του ρεύματος που προκαλούν τα ιόντα (εκφράζεται ως αφθονία – abundance) συναρτήσει του λόγου μάζα/φορτίο (m/z). Τυπικό φάσμα μάζας δίνεται στο σχήμα 5.3 [πηγή: Spectral Database for organic compounds SDBSWeb : http://sdbs.db.aist.go.jp (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)].



Σχήμα 5.3: Φάσμα μαζών λεμονενίου (C10H16)
Η μορφή αυτή παρουσίασης του φάσματος μαζών που είναι ευρέως διαδεδομένη μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην οπτική ταυτοποίηση μιας ουσίας χρησιμοποιώντας κανόνες ερμηνείας φασμάτων.

Άλλες μορφές απεικόνισης των δεδομένων της φασματομετρίας μάζας είναι το διάγραμμα παρακολούθησης μιας ή περισσοτέρων μαζών συναρτήσει του χρόνου (Selective Ion Monitoring:SIM), το τρισδιάστατο (3D) διάγραμμα και το contour plot.

Και οι τρεις προηγούμενοι τρόποι απεικόνισης των δεδομένων της φασματομετρίας μάζας μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπου η φασματομετρία μάζας επιλέγεται ως μέθοδος για την συνεχή παρακολούθηση εκλυόμενων αερίων ή ΠΟΕ. Ιδιαίτερα χρήσιμο είναι το διάγραμμα contour γιατί επιτρέπει την παρακολούθηση μοτίβων και επομένως την δημιουργία διαγραμμάτων από τα οποία οι χειριστές μπορούν να κάνουν ταχύτατες αξιολογήσεις και να πάρουν γρήγορες αποφάσεις.

Πιο συγκεκριμένα, τα διαγράμματα SIM όπως αυτό που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.4 επιτρέπουν την σύνδεση του εμβαδού υπό την κορυφή με συγκέντρωση (βαθμονόμηση κατά SIM), χρησιμοποιούνται όταν χρειάζεται να αυξηθεί η ευαισθησία στην φασματομετρία μάζας (και το ελάχιστο όριο ανίχνευσης) και για την ταυτοποίηση ενώσεων που βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (ανάλυση ιχνών – trace analysis).



Σχήμα 5.4: Διάγραμμα SIM για την μάζα 68 (από τον δεύτερο πειραματικό κύκλο, 7/7/2014, ώρα 16:10)

Το διάγραμμα SIM είναι ένα βασικό γράφημα που χρησιμοποιείται όταν η φασματομετρία μάζας συνδυάζεται με την άερια χρωματογραφία. Στην περίπτωση αυτή υπάρχουν δύο τρόποι για να παρουσιαστούν τα φασματομετρικά δεδομένα. Ο πρώτος περιλαμβάνει την καταγραφή του ολικού ρεύματος (άθροισμα της αφθονίας επιλεγμένων μαζών) συναρτήσει του χρόνου (TIC: Total Ion Current). Στην περίπτωση αυτή το TIC συναρτήσει του χρόνου αντιστοιχεί πλήρως στο αέριο χρωματογράφημα και επομένως οι τιμές χρόνου ανάσχεσης και διαχωριστικής ικανότητας εξάγονται από αυτό. Στον δεύτερο τρόπο (SIM) καταγράφεται το ρεύμα μόνο ενός λόγου m/z συναρτήσει του χρόνου, το οποίο συσχετίζεται με το αέριο χρωματογράφημα μίας ή περισσοτέρων ουσιών καθώς και με την διαχωριστική ικανότητα της στήλης του αέριου χρωματογράφου.

Το τρισδιάστατο διάγραμμα (σχήμα 5.5) δίνει το πλήρες φάσμα συναρτήσει του χρόνου (οι άλλες δύο διαστάσεις είναι η αφθονία και ο λόγος m/z). Η πιο χρήσιμη μορφή αυτού του διαγράμματος σε διαδικασίες συνεχούς παρακολούθησης είναι το κινούμενο τρισδιάστατο διάγραμμα όπου τα φάσματα παρουσιάζονται σε ένα περιορισμένο εύρος χρόνου και κάθε καινούργιο φάσμα εκτοπίζει το τελευταίο (τα φάσματα θεωρούνται ως σωρός – stack).



Σχήμα 5.5: Τρισδιάστατο διάγραμμα (από τον δεύτερο πειραματικό κύκλο, 10/7/2014, ώρα 14:16)

Τέλος, τα contour plots (Σχήμα 5.6) λειτουργούν σαν μια «κάμερα παρακολούθησης» των φαινομένων και των καταστάσεων που παρακολουθούνται μέσω της φασματομετρίας μάζας. Δηλαδή, παρουσιάζουν μοτίβα (patterns) ομαλών καταστάσεων ή φυσιολογικών δεδομένων και μοτίβα έκτακτων καταστάσεων, μη ομαλής λειτουργίας κ.ο.κ.



Σχήμα 5.6: Contour plot (από τον δεύτερο πειραματικό κύκλο, 07/07/2014, ώρα 16:10)

Tα contour plots είναι τρισδιάστατα διαγράμματα με δύο φυσικές διαστάσεις (χρόνος και λόγος m/z) ενώ η τρίτη διάσταση (αφθονία) έχει αντικατασταθεί από χρώμα. Στο contour plot λαμβάνονται υπόψιν οι κατανομές της αφθονίας (συνήθως Gauss), εξομαλύνονται οι μεγάλες διαφορές αφθονίας μεταξύ των μαζών (συνήθως με λογαριθμοποίηση) και συνδέονται σημεία με ίσες τιμές αφθονίας (αποδίδοντάς τους το ίδιο χρώμα) όπως στα τοπογραφικά διαγράμματα οι ισοϋψείς καμπύλες (στην περίπτωση της φασματομετρίας μάζας: «ισοαφθονιακές»).

## 6 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Ο κεντρικός σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη αναλυτικής τεχνικής φασματομετρίας μάζας διεργασιών με υψηλές επιδόσεις (performance) και απόδοση (efficiency). Η μεθοδολογία εργασίας που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στην συνέχεια (Εικόνα 6.1).

#### ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

- 1. Η βασική έννοια (concept) του εργαστηριακού προτύπου φασματομετρίας μάζας διεργασιών (PS/GC/MS)
- 2. Επιλογή διεργασίας για πιλοτική εφαρμογή του εργαστηριακού προτύπου PS/GC/MS
- 3. Καταγραφή απαιτήσεων της εφαρμογής
- 4. Προσδιορισμός τεχνικών και αναλυτικών προδιαγραφών
- 5. Σχεδιασμός εργαστηριακού προτύπου PS/GC/MS και πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης
- 6. Κατασκευή εργαστηριακού προτύπου PS/GC/MS και πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης
- Πρωτόκολλα διαδικασιών εργαστηριακού προτύπου PS/GC/MS και πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης
- 8. Πειράματα / Αξιολόγηση

Εικόνα 6.1: Μεθοδολογία εργασίας διδακτορικής διατριβής

#### Η βασική έννοια του εργαστηριακού προτύπου φασματομετρίας μάζας διεργασιών (PS/GC/MS)

Η ανάπτυξη της βασικής έννοιας (concept) του εργαστηριακού προτύπου φασματομετρίας μάζας διεργασιών περιλαμβάνει την σύνδεση εν σειρά παλμικού δειγματολήπτη αερίων με αέριο χρωματογράφο και φασματόμετρο μάζας (PS-GC-MS).

#### Επιλογή διεργασίας για πιλοτική εφαρμογή του εργαστηριακού προτύπου PS/GC/MS

Ως πιλοτική εφαρμογή επιλέχθηκε η κομποστοποίηση οργανικού κλάσματος οικιακών απορριμμάτων κουζίνας με βάση συγκεκριμένα κριτήρια που παρουσιάζονται στην υποενότητα 5.5.1.

#### Καταγραφή απαιτήσεων της εφαρμογής

Οι απαιτήσεις της εφαρμογής είναι οι ακόλουθες:

- αναλυτική μέθοδος παρακολούθησης διεργασίας σε πραγματικό χρόνο
- αντιδραστήρας κομποστοποίησης κλειστού τύπου με σύστημα ελέγχου και ρύθμισης παροχής αέρα, θερμοκρασίας και υγρασίας
- υψηλή ταχύτητα δειγματοληψίας αναλυτικής μεθόδου
- υψηλή ταχύτητα ανάλυσης αναλυτικής μεθόδου
- διαχωρισμός του μείγματος πτητικών οργανικών ενώσεων και αερίων
- προσδιορισμός του προφίλ χαρακτηριστικών πτητικών ενώσεων που εκλύονται κατά την κομποστοποίηση
- χρήση χημικών υπογραφών που σχετίζονται με στάδια της διεργασίας και ανεπιθύμητες καταστάσεις
- συνεχής λειτουργία αντιδραστήρα και εργαστηριακού προτύπου (24X7)
- λήψη και επεξεργασία δεδομένων σε πραγματικό χρόνο
- εφαρμογή κανόνων υγιεινής και ασφάλειας για την λειτουργία του αντιδραστήρα και του εργαστηριακού προτύπου

#### Προσδιορισμός τεχνικών και αναλυτικών προδιαγραφών

Οι τεχνικές και αναλυτικές προδιαγραφές της αναλυτικής τεχνικής συνοψίζονται στα εξής:

- χρόνος δειγματοληψίας μικρότερος των 5 sec
- χρόνος ανάλυσης μικρότερος των 60 sec
- ελάχιστο όριο ανίχνευσης μερικές δεκάδες ppm
- συνεχής λειτουργία για τουλάχιστον 8 ώρες
- δυνατότητα διαχωρισμού με τον αέριο χρωματογράφο τουλάχιστον 5 κατηγοριών ενώσεων
- επιλογή παρακολούθησης προφίλ (χημικών υπογραφών) τουλάχιστον 5 κατηγοριών ενώσεων στο φασματόμετρο μάζας
- συσχέτιση χημικών υπογραφών με τα στάδια της διεργασίας κομποστοποίησης ή τις ανεπιθύμητες καταστάσεις (λ.χ. λόγω θερμοκρασιών άνω των 70°C ή κάτω των 20°C, λόγω χαμηλής παροχής οξυγόνου, λόγω περιεχόμενης υγρασίας υποστρώματος άνω του 75% κ.ο.κ)
- καταγραφή και αποθήκευση μετρήσεων πραγματικού χρόνου για τουλάχιστον 8 ώρες

# Σχεδιασμός εργαστηριακού προτύπου PS/GC/MS και πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης

Η ενότητα του σχεδιασμού περιλαμβάνει:

- Τον σχεδιασμό του εργαστηριακού προτύπου και συγκεκριμένα την εν σειρά σύνδεση του παλμικού δειγματολήπτη με αέριο χρωματογράφο και φασματόμετρο μάζας (PS-GC-MS) με βάση τις τεχνικές προδιαγραφές για την μεθοδολογία ΑΧΔ. Παρουσιάζεται εκτενέστερα στο υποκεφάλαιο 6.1.
- Τον σχεδιασμό ενός πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης κλειστού τύπου και ασυνεχούς τροφοδοσίας ο οποίος περιλαμβάνει συστήματα ελέγχου των βασικών παραμέτρων της διεργασίας (θερμοκρασίας, υγρασίας, αερισμού). Παρουσιάζεται εκτενέστερα στο υποκεφάλαιο 6.2.

#### Κατασκευή εργαστηριακού προτύπου PS/GC/MS και πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης

Η παρούσα ενότητα περιλαμβάνει:

- Την κατασκευή του εργαστηριακού προτύπου παλμικής δειγματοληψίας/αέριας χρωματογραφίας/φασματομετρίας μάζας (PS/GC/MS) με βάση τις τεχνικές προδιαγραφές.
   Η κατασκευή έγινε σύμφωνα με τα οριζόμενα στην υποενότητα του σχεδιασμού (6.1) στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του ΕΜΠ.
- Την κατασκευή ενός πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης (κλειστού τύπου και ασυνεχούς τροφοδοσίας) στον οποίο ελέγχονται οι βασικές παράμετροι της διεργασίας ήτοι θερμοκρασία, υγρασία, οξυγόνωση υποστρώματος (αερισμός). Η κατασκευή του συστήματος του βιοαντιδραστήρα και η συναρμολόγηση των επιμέρους δομικών τμημάτων του συνοδευτικού εξοπλισμού έγινε σύμφωνα με τα οριζόμενα στην υποενότητα του σχεδιασμού (6.2) στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του ΕΜΠ.

# Πρωτόκολλα διαδικασιών εργαστηριακού προτύπου PS/GC/MS και πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης

Τα πρωτόκολλα διαδικασιών αφορούσαν:

- 1. Την διαδικασία εκκίνησης του αντιδραστήρα
- 2. Την διαδικασία τερματισμού λειτουργίας του αντιδραστήρα
- 3. Το φύλλο καταγραφής τιμών βασικών παραμέτρων ημερήσιας λειτουργίας του αντιδραστήρα κομποστοποίησης και δεδομένων/μετρήσεων αισθητήρων
- Τους ελέγχους ασφαλείας του αντιδραστήρα (υψηλή πίεση, διαρροή αερίων και ΠΟΕ, διαρροή υγρών, διακοπή θέρμανσης, υπερθέρμανση, διακοπή λειτουργίας συμπιεστή, διακοπή λειτουργίας συστήματος ύγρανσης, διαρροή ηλεκτρικού ρεύματος)
- 5. Την διαδικασία εκκίνησης του εργαστηριακού προτύπου
- 6. Την διαδικασία τερματισμού λειτουργίας του εργαστηριακού προτύπου
- 7. Την διαδικασία ατομικής προστασίας των χειριστών και ερευνητών
- 8. Την διαδικασία μετρήσεων
- 9. Την διαδικασία δημιουργίας αντιγράφων τιμών παραμέτρων λειτουργίας και μετρήσεων (back up)
- 10. Την διαδικασία απόρριψης του περιεχομένου του αντιδραστήρα

#### Πειράματα – Αξιολόγηση

Το πειραματικό μέρος της διδακτορικής διατριβής περιλαμβάνει τους εξής πειραματικούς κύκλους καθώς και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων τους:

- ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ (υποενότητα 7.1)
- ΠΡΩΤΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ: Μετρήσεις πραγματικού χρόνου με το εργαστηριακό πρότυπο Παλμικής Δειγματοληψίας / Φασματομετρίας Μάζας (PS/MS) (υποενότητα 7.2)
- ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ: Μετρήσεις πραγματικού χρόνου με το εργαστηριακό πρότυπο Παλμικής Δειγματοληψίας /Αέριας Χρωματογραφίας/ Φασματομετρίας Μάζας (PS/GC/MS) (υποενότητα 7.3)

### 6.1 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

### Σχεδιασμός εργαστηριακού προτύπου παλμικής δειγματοληψίας/ αέριας χρωματογραφίας/ φασματομετρίας μάζας (PS/GC/MS) με βάση τις τεχνικές προδιαγραφές για την μεθοδολογία ΑΧΔ

Στον πίνακα 6.1 παρουσιάζονται τα τμήματα του συστήματος παλμικής δειγματοληψίας/αέριας χρωματογραφίας/φασματομετρίας μάζας (PS/GC/MS) και οι λειτουργίες τους. Λεπτομερής παρουσίαση του συστήματος παλμικής δειγματοληψίας παρατίθεται στην ενότητα 5.3.

Πίνακας 6.1: Παρουσίαση των τμημάτων του συστήματος PS/GC/MS και των λειτουργιών τους

TMHMA PS/GC/MS	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ
Σύστημα παλμικής δειγματοληψίας (PS)	Παλμική δειγματοληψία (εναλλασσόμενη δειγματοληψία / μη δειγματοληψία με δυνατότητα επιλογής χρόνου 1-99 sec)
Συσκευή ελέγχου PS (controller)	Έλεγχος ροών PS, έλεγχος θερμοκρασίας PS, έλεγχος θερμοκρασίας στήλης
Τριχοειδής στήλη 2,1m (VARIAN, εσ. διαμ. 0,15mm) με θερμαντική αντίσταση και μανδύα	Γραμμή μεταφοράς (πρώτος πειραματικός κύκλος)
Τριχοειδής αεριοχρωματογραφική στήλη 2,1m (Agilent J&W DB-624UI, εσ. διαμ. 0,18 mm μέτριας πολικότητας, πάχος πληρωτικού υλικού 1,00 μm) με θερμαντική αντίσταση και μανδύα	Χρωματογραφικός διαχωρισμός (δεύτερος πειραματικός κύκλος)
Φασματόμετρο μάζας (Agilent MSD 5975C)	Πλήρη φάσματα και παρακολούθηση επιλεγμένων μαζών (SIM)
Αντλία	Δημιουργία κενού
Οβίδα αερίου Ηε	Φέρον αέριο χρωματογραφίας
Καρτ	Μετακίνηση/ Προσαρμογή συστήματος

## 6.2 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΙΛΟΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ

Για την προσομοίωση των διεργασιών της κομποστοποίησης υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας έχουν χρησιμοποιηθεί αντιδραστήρες κομποστοποίησης πιλοτικής και εργαστηριακής κλίμακας. Οι αντιδραστήρες αυτοί παρέχουν την δυνατότητα ελέγχου και αναπαραγωγής των παραμέτρων της διεργασίας (Mason and Milke, 2005). Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται η ανάπτυξη και ο σχεδιασμός του πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης που χρησιμοποιήθηκε στον πρώτο και δεύτερο πειραματικό κύκλο της διδακτορικής διατριβής.

#### Σχήμα και μέγεθος αντιδραστήρα

Η διεργασία της κομποστοποίησης χαρακτηρίζεται πρωταρχικά από την θερμότητα που παράγεται ως αποτέλεσμα της βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης που τελείται από μικροοργανισμούς. Για την εξασφάλιση και διατήρηση θερμοκρασιών του επιπέδου της θερμόφιλης φάσης (άνω των 50°C), απαιτείται κατάλληλος σχεδιασμός του αντιδραστήρα κομποστοποίησης λαμβάνοντας υπόψιν παράγοντες όπως το σχήμα και το μέγεθος του αντιδραστήρα καθώς και το είδος της μόνωσης που πρέπει να χρησιμοποιηθεί ώστε να μειωθούν οι θερμικές απώλειες προς το περιβάλλον.

Το ποσό της βιοχημικής θερμότητας που παράγεται είναι ανάλογο προς τον όγκο (V:Volume) του υποστρώματος και η απώλεια θερμότητας είναι ανάλογη προς το εμβαδό της επιφάνειας (SA: Surface Area) του αντιδραστήρα. Επομένως, ο λόγος SA:V αποτελεί μια σημαντική παράμετρο σχεδιασμού όσον αφορά στους αντιδραστήρες κομποστοποίησης εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας (Magalhaes et al., 1993; Mason and Milke, 2005). Οι αντιδραστήρες κυλινδρικού σχήματος είναι οι πιο συχνά περιγραφόμενοι στην βιβλιογραφία. Ο όγκος επιλεγμένων κυλινδρικών αντιδραστήρων εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας σύμφωνα με ανασκόπηση σχετικής βιβλιογραφίας (Mason and Milke, 2005) κυμαίνεται από 0,4 L (SA:V= 88,0 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) έως 1780 L (SA:V=5,1 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>).

Ο αντιδραστήρας κομποστοποίησης που χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής είχε όγκο 55 L, ύψος 0.5m, διάμετρο 0.37m και λόγο SA:V 14.7m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Παραπλήσιες διαστάσεις αντιδραστήρα κομποστοποίησης έχουν χρησιμοποιηθεί και σε προηγούμενη ερευνητική εργασία σύμφωνα με σχετική βιβλιογραφική ανασκόπηση των Mason and Milke (2005).

Ως υλικό κατασκευής του αντιδραστήρα επιλέχθηκε το ανοξείδωτο ατσάλι για την αποφυγή διαβρώσεων (Smårs et al., 2001).

#### Μόνωση αντιδραστήρα

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορα είδη μονωτικών υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί για την μόνωση του αντιδραστήρα κομποστοποίησης όπως πολυστυρένιο, πετροβάμβακας, υαλοβάμβακας, πολυουρεθάνη κ.α. (Mason and Milke, 2005).

Στον εν λόγω αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε ως μονωτικό υλικό ο πετροβάμβακας.

#### Τοποθέτηση υποστρώματος

Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι το υπόστρωμα τοποθετείται σε σχάρα πάνω από το επίπεδο του πυθμένα του αντιδραστήρα με στόχο την επίτευξη όσο το δυνατόν πιο ομοιογενούς αερισμού (Smårs et al., 2001).

Ο σχεδιασμός του συγκεκριμένου αντιδραστήρα κομποστοποίησης περιλαμβάνει την τοποθέτηση του υποστρώματος πάνω σε διάτρητη σχάρα σε ύψος 8 cm από τον πυθμένα.

#### Ρύθμιση θερμοκρασίας

Η θέρμανση (ή / και ψύξη) του εισερχόμενου αέρα στον αντιδραστήρα αποτελεί μια από τις διάφορες μεθόδους ελέγχου της θερμοκρασίας του υποστρώματος (Smårs et al., 2001).

Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας κομποστοποίησης διαθέτει σύστημα θέρμανσης του εισερχόμενου ρεύματος αέρα με χρήση τριών θερμαντικών αντιστάσεων (ισχύς κάθε αντίστασης: 50 Watt στα 220 Volt). Η λειτουργία των θερμαντικών αντιστάσεων ρυθμίζεται μέσω θερμοστάτη ελέγχου της θερμοκρασίας της μάζας του υποστρώματος. Η θερμοκρασία μετράται και καταγράφεται σε τρεις θέσεις: στην αέρια φάση κάτω από την σχάρα, στην μάζα του υποστρώματος και στον υπερκείμενο αέρα.

#### Ρύθμιση συγκέντρωσης οξυγόνου

Η πλειονότητα των αντιδραστήρων κομποστοποίησης κλειστού τύπου στην βιβλιογραφία διαθέτουν σύστημα παροχής συμπιεσμένου αέρα ως πηγή οξυγόνου για την επίτευξη της αερόβιας αποδόμησης της οργανικής ύλης (Magalhaes et al., 1993; Smårs et al., 2001). Η μέτρηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου γίνεται με λήψη δείγματος από τον υπερκείμενο αέρα του υποστρώματος και χρήση εξειδικευμένων αναλυτών αερίων (Smårs et al., 2001).

Στον σχεδιασμό του αντιδραστήρα προβλέφθηκε σύστημα εξαναγκασμένου αερισμού με δυνατότητα ρύθμισης συγκεκριμένου ρυθμού παροχής αέρα μέσω ροομέτρου. Η οξυγόνωση του υποστρώματος γίνεται με διοχέτευση του εισερχόμενου αέρα απευθείας στην μάζα του κομπόστ μέσω ενός μηχανισμού τριών κάθετων σωλήνων με οπές. Η δε μέτρηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου γίνεται στον υπερκείμενο αέρα του υποστρώματος με την χρήση του αναλυτή αερίων QRae plus.

#### Ρύθμιση αερισμού

Η πλειοψηφία των αντιδραστήρων κομποστοποίησης που περιγράφονται στην βιβλιογραφία χρησιμοποιούν συστήματα εξαναγκασμένου αερισμού τα οποία συνίστανται στην παροχή ενός σταθερού ρεύματος αέρα στον αντιδραστήρα, με κατεύθυνση από κάτω προς τα πάνω (Mason & Milke, 2005).

Στην προκειμένη περίπτωση ο εξαναγκασμένος αερισμός γίνεται με την χρήση συμπιεστή αέρα (πίεση: έως 6 bar, ισχύς: 400 Watt) και η ρύθμιση του ρυθμού ροής του εισερχόμενου αέρα με ροόμετρο (εύρος μέτρησης 2-36 l/min αέρα). Το σημείο εισόδου του αέρα στον αντιδραστήρα βρίσκεται κάτω από την σχάρα στήριξης του υποστρώματος.

#### Ρύθμιση υγρασίας

Για την αποφυγή της ξήρανσης του υποστρώματος αναφέρεται στην βιβλιογραφία ότι έχουν χρησιμοποιηθεί μηχανισμοί ύγρανσης του τροφοδοτούμενου αέρα (VanderGheynst et al., 1997; Mason & Milke, 2005).

Το σύστημα ρύθμισης υγρασίας που χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος περιλαμβάνει:

- την παροχή υγρασίας (χειροκίνητα ρυθμιζόμενη προσθήκη νερού μέσω βάνας) στο ρεύμα του συμπιεσμένου αέρα πριν την είσοδό του στον αντιδραστήρα,
- την χρήση μετρητών υγρασίας με τους οποίους καταγράφεται η υφιστάμενη υγρασία στην αέρια φάση του αντιδραστήρα κάτω από την σχάρα καθώς και στον υπερκείμενο αέρα του υποστρώματος.

#### Συλλογή στραγγισμάτων

Η συλλογή των παραγόμενων στραγγισμάτων του υποστρώματος επιτυγχάνεται με τοποθέτηση στομίου απορροής στον πυθμένα του αντιδραστήρα το οποίο ελέγχεται χειροκίνητα με βάννα.

#### Παρακολούθηση εκπομπών αερίων και ΠΟΕ

Για την παρακολούθηση πραγματικού χρόνου των εκπομπών αερίων και ΠΟΕ από τον αντιδραστήρα κομποστοποίησης χρησιμοποιήθηκαν ειδικοί αναλυτές αερίων και συγκεκριμένα οι εξής:

- Αναλυτής αερίων MultiRae IR για μετρήσεις των CO<sub>2</sub>, CO
- Αναλυτής αερίων *QRae plus* για μετρήσεις των O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, LEL
- Αναλυτής Delta 1600 για μετρήσεις των CO<sub>2</sub>, CO και των ολικών υδρογονανθράκων (HC).

Το σύστημα παλμικής δειγματοληψίας εγκαταστάθηκε σε σταθερή θέση στο άνω μέρος του αντιδραστήρα κομποστοποίησης με στόχο την λήψη δειγμάτων σε συνθήκες πραγματικού χρόνου από τον υπερκείμενο αέρα του υποστρώματος. Με την λειτουργία του ολοκληρωμένου συστήματος παλμικής δειγματοληψίας/ αέριας χρωματογραφίας/ φασματομετρίας μάζας πραγματοποιήθηκε παρακολούθηση πραγματικού χρόνου των εκλυόμενων αερίων και ΠΟΕ από την διεργασία της κομποστοποίησης.

#### Απομάκρυνση αερίων εκπομπών

Στο άνω τμήμα του βιοαντιδραστήρα προσαρμόστηκε σωλήνας εξόδου των αερίων και ΠΟΕ. Παράλληλα εγκαταστάθηκε πάνω από τον βιοαντιδραστήρα ειδικό σύστημα απαγωγής των αερίων εκπομπών της διεργασίας της κομποστοποίησης. Στην εικόνα 6.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται λεπτομέρειες του σχεδιασμού του πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης καθώς και του συνοδευτικού εξοπλισμού.



Εικόνα 6.2: Διάταξη πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης και συνοδευτικού εξοπλισμού

Στον πίνακα 6.2 δίνεται συνοπτικά η τεχνική περιγραφή των εξαρτημάτων που απαρτίζουν την προηγούμενη διάταξη. Τα εν λόγω εξαρτήματα συναρμολογήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του ΕΜΠ.

Πίνακας 6.2: Τεχνική περιγραφή πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης και συνοδευτικού εξοπλισμού

ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ - ΕΞΑΡΤΗΜΑΤΑ	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ
Κέλυφος αντιδραστήρα (55 lt) με μόνωση πετροβάμβακα	Κομποστοποίηση
Σχάρα μεταλλική	Στήριξη υποστρώματος για παροχέτευση στραγγισμάτων
Τάπα απορροής	Παροχέτευση στραγγισμάτων υποστρώματος
Συμπιεστής αέρα (πίεση: έως 6 bar, ισχύς: 400 Watt)	Παροχή αέρα στον αντιδραστήρα κομποστοποίησης για οξυγόνωση
Ροόμετρο (Kytola instruments, Model E) με βαλβίδα ρύθμισης ροής και εύρος μέτρησης 2-36 l/min αέρα	Ρύθμιση παροχής αέρα
Σύστημα παροχής υγρασίας	Ρυθμιζόμενη ύγρανση παρεχόμενου αέρα
Ρυθμιζόμενες θερμαντικές αντιστάσεις με μόνωση (50 Watt έκαστη)	Ρυθμιζόμενη θέρμανση παρεχόμενου αέρα
Σύστημα οξυγόνωσης υποστρώματος	Αερισμός υποστρώματος
(κάθετοι σωλήνες με οπές)	
Μετρητές-καταγραφικά Τ, %RH (TD1F και HTDF του εμπορικού οίκου ΕΤΙ)	Παρακολούθηση και καταγραφή Τ, %RH
Θερμοστάτης (έως 60 °C) - θερμοστοιχείο	Ρύθμιση θερμοκρασίας υποστρώματος
Μανόμετρο (του εμπορικού οίκου WIKA)	Παρακολούθηση πίεσης αντιδραστήρα κομποστοποίησης
Έξοδος απαγωγής αερίων	Απαγωγή αερίων

Θέση εγκατάστασης μετρητών αερίων	Μέτρηση πραγματικού χρόνου αερίων
Θέση εγκατάστασης συστήματος PS/GC/MS	Μέτρηση πραγματικού χρόνου αερίων και ΠΟΕ
Μετρητές αερίων MultiRae IR (για CO <sub>2</sub> , CO)	Μέτρηση και καταγραφή CO <sub>2</sub> , CO, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S,
και QRae plus(για O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , LEL)	NH <sub>3</sub> , LEL
Σύστημα απαγωγής αέρα περιβάλλοντος	Απαγωγή αερίων και ΠΟΕ σπό το περιβάλλον
αντιδραστήρα	του αντιδραστήρα

#### 7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 7.1 ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

#### 7.1.1 Σκοπός-Υλικά-Όργανα-Μεθοδολογία

#### Σκοπός

Στα πλαίσια της διδακτορικής εργασίας πραγματοποιήθηκε προπαρασκευαστικός κύκλος πειραμάτων σε εμπορικούς κάδους απορριμμάτων με διαφορετικά είδη αερισμού. Ο σκοπός του προπαρασκευαστικού κύκλου πειραμάτων περιλαμβάνει μεταξύ άλλων τα εξής:

α) Μία πρώτη προσέγγιση της διεργασίας κομποστοποίησης όσον αφορά στα θέματα επιλογής υποστρώματος, κομποστοποιητή , συνθηκών (λ.χ. αερισμός)

β) Προσδιορισμός κατηγοριών ή μεμονωμένων ενώσεων χαρακτηριστικών των σταδίων κομποστοποίησης, αερόβιας ή αναερόβιας διεργασίας ή μη ομαλής λειτουργίας του κομποστοποιητή

#### Υλικά-Όργανα-Μεθοδολογία

#### Περιγραφή κάδων απορριμμάτων και ειδών αερισμού

Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι εμπορικών κάδων απορριμμάτων (χωρητικότητας 140 λίτρων), που αντιπροσώπευαν τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς αερισμού. Στην περίπτωση του πρώτου είδους αερισμού [καθόλου αερισμός] που αντιπροσωπεύεται από τον κάδο ΝΑ (**N**o **A**eration), δεν έγινε καμία τροποποίηση στον εμπορικό κάδο απορριμμάτων. Στην περίπτωση του δεύτερου είδους αερισμού [ελαφρύς αερισμός μέσω διάχυσης] που αντιπροσωπεύεται από τον κάδο ΝΑ (**N**o **A**eration), δεν έγινε καμία τροποποίηση στον εμπορικό κάδο απορριμμάτων. Στην περίπτωση του δεύτερου είδους αερισμού [ελαφρύς αερισμός μέσω διάχυσης] που αντιπροσωπεύεται από τον κάδο DA (**D**iffusion based **A**eration), έγιναν οι εξής τροποποιήσεις: τοποθετήθηκαν οπές πλευρικά του κάδου και σε ακτινικό σχήμα, τοποθετήθηκαν, επίσης, σχάρα, πλέγμα και στέγαστρο. Στην περίπτωση του τρίτου είδους αερισμού [εξαναγκασμένος αερισμός], που αντιπροσωπεύεται για λόγους επαναληψιμότητας από τους κάδους ΕΑ1 και ΕΑ2 (**E**nforced **A**eration), έγιναν οι εξής

τροποποιήσεις: τοποθετήθηκαν οπές ακτινικά, όμοια με τον κάδο DA, όπως επίσης στέγαστρο και σχάρα, καθώς και ηλεκτροκίνητος ανεμιστήρας με σκοπό τον εξαναγκασμένο αερισμό του κάδου.

Συνοπτικά αναφέρονται στην συνέχεια τα χαρακτηριστικά των τριών τύπων κάδων :

- Εμπορικός Κάδος 140L (NA) [τεμ. 1]
- Μετασκευασμένος Κάδος 140L με οπές σε δύο απέναντι πλευρές σε μεγάλο και μικρό ύψος, σχάρα και πλέγμα στο καπάκι (DA) [τεμ. 1]
- Μετασκευασμένος Κάδος 140L με οπές σε δύο απέναντι πλευρές μόνο σε χαμηλό ύψος, σχάρα και έναν ανεμιστήρα στο καπάκι (ΕΑ1, ΕΑ2) [τεμ. 2]

Σε όλους τους κάδους υπάρχει μία οπή διαμέτρου 1cm στο καπάκι για την εισαγωγή του probe του θερμοστοιχείου και του πλαστικού σωλήνα δειγματοληψίας αερίων.

#### <u>Χαρακτηριστικά ανεμιστήρα</u>

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του ανεμιστήρα είναι:

- Τάση / ένταση ρεύματος : 220 V/ 50 Hz
- Ισχύς : 20 W
- Στροφές/λεπτό : 2300 r.p.m.
- Ρυθμός άντλησης αέρα: 98 m<sup>3</sup>/h

Η παροχή ρεύματος στον ανεμιστήρα έγινε μέσω ειδικής προέκτασης και σύνδεσης με το δημόσιο δίκτυο της ΔΕΗ. Με χρήση ειδικού προγραμματιζόμενου χρονοδιακόπτη λειτούργησε ανά 2h για 1h (2h off – 1h on).

#### Σύσταση οικιακών απορριμμάτων

Χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά φυτικά απορρίμματα κουζίνας. Τα φυτικά απορρίμματα συγκεντρώθηκαν με απευθείας αγορά αντιπροσωπευτικών φυτικών προϊόντων.

Και στους 4 κάδους τοποθετήθηκε σε στρώσεις το ίδιο υλικό πλήρωσης και στην ίδια ποσότητα τεμαχισμένο σε μικρά κομμάτια:

• Φρούτα (πορτοκάλια, μήλα, λεμόνια)- 15Kg ανά κάδο

- Ψωμί-10Kg ανά κάδο
- Πατάτες-5Kg ανά κάδο
- Χαρτί κουζίνας εμποτισμένο με μικρή ποσότητα λαδιού-2Kg ανά κάδο
- Πράσινα λαχανικά(μαρούλια-αγγούρια)-15 Kg ανά κάδο
- Ντομάτες 3Kg ανά κάδο

Οι κάδοι τοποθετήθηκαν σε ανοιχτό χώρο για 15 ημέρες σε συνθήκες περιβάλλοντος (αρχές Ιουνίου, Αθήνα). Οι μετρήσεις έγιναν τις ημέρες: 0,1,4,5,10,11,15 μετά την τοποθέτηση των υλικών στους κάδους για τους τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς αερισμού.

#### Ανάλυση πτητικών ουσιών

Για την μέτρηση των πτητικών οργανικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος SPME-GC-MS (Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry/ Μικροεκχύλιση σε στερεά κατάσταση-Αέρια Χρωματογραφία-Φασματομετρία μάζας).

Γενικά στην τεχνική SPME μια ίνα από πορώδη τηγμένη σίλικα και διαβρεγμένη με σιλικονούχο έλαιο ή πολυμερές υλικό είναι προσαρμοσμένη στο άκρο μιας σύριγγας. Η ίνα προσροφά τις πτητικές ουσίες είτε εμβαπτιζόμενη σε ένα υγρό, είτε τοποθετούμενη στον υπερκείμενο αέρα του δείγματος σε ειδικό φιαλίδιο. Το σύστημα ίνας-σύριγγας μπορεί να θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία για αύξηση της προσροφητικής ικανότητας της ίνας. Μετά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας το σύστημα ίνας-σύριγγας τοποθετείται στον εισαγωγέα του αερίου χρωματογράφου διαπερνώντας το ελαστικό παρέμβυσμα, θερμαίνεται, τα προσροφηθέντα συστατικά εκροφούνται και εισάγονται με την βοήθεια του φέροντος αερίου στη στήλη. Η τεχνική αυτή απαιτεί προσεκτική βαθμονόμηση και η ίδια ίνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περίπου 50 αναλύσεις.

Συγκεκριμένα στα πλαίσια των πειραματικών μετρήσεων του προπαρασκευαστικού κύκλου, για την δειγματοληψία με μικροεκχύλιση στερεής κατάστασης χρησιμοποιήθηκε η SPME ίνα (85 μm carboxen/polydimethylsiloxane πάνω σε Stable Flex ίνα της εταιρείας Supelco). Η δειγματοληψία γινόταν σε συγκεκριμένο σημείο (μικρή οπή στο καπάκι των κάδων). Η ίνα παρέμενε εκτεθειμένη στον υπερκείμενο αέρα των απορριμμάτων των κάδων για 30 λεπτά. Στην συνέχεια γινόταν θερμική εκρόφηση σε σύστημα GC-MS. Για την ανάλυση GC-MS χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος Hewlett –Packard 5890 με ανιχνευτή MSD 5972 του οίκου Agilent.

62

Χρησιμοποιήθηκε 60 m SPB-624 τριχοειδής στήλη με 1.4 μm στατική φάση και εσωτερική διάμετρο 0.25 mm (της εταιρείας Supelco). Η πίεση στην είσοδο της χρωματογραφικής στήλης ήταν 25 psi. Ο θερμοπρογραμματισμός της στήλης ήταν ο ακόλουθος: αρχική θερμοκρασία 35 °C για 5 min, ρυθμός θέρμανσης 4 °C/min έως 180 °C, όπου παρέμενε για 20 min. Το φασματόμετρο μάζας ρυθμίστηκε στην περιοχή μαζών 35 - 350 amu με 1.8 scans s-1. Η ταυτοποίηση των χρωματογραφικών κορυφών έγινε με την βιβλιοθήκη φασμάτων Wiley 138.

Χρησιμοποιήθηκαν φορητοί αισθητήρες για την παρακολούθηση των εκλυομένων αερίων. Για το CO2 χρησιμοποιήθηκε ο αισθητήρας Anagas CD 98 plus (Environmental Instruments, UK). Για τα O2, H2S, CH4 και NH3 χρησιμοποιήθηκε ο ανιχνευτής Oldham MX 2100 (UK). Η θερμοκρασία και σχετική υγρασία περιβάλλοντος μετρήθηκαν με φορητό θερμόμετρο - υγρόμετρο (model H 270, Dostmann Electronics, Germany). Κ-τύπου θερμοστοιχείο χρησιμοποιήθηκε για μετρήσεις θερμοκρασίας μέσα και πάνω από το υπόστρωμα.

#### 7.1.2 Αποτελέσματα

Η αποσύνθεση των οικιακών οργανικών απορριμμάτων είναι μια δυναμική διεργασία που επηρεάζεται κυρίως από την θερμοκρασία, την υγρασία και τον αερισμό και οδηγεί στην παραγωγή ΠΟΕ (VOCs), CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S.

Στον πίνακα 7.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων SPME-GC-MS. Δίνονται οι πτητικές οργανικές ενώσεις με συχνότητα ευρέσεως πάνω από 50% (δηλαδή οι ΠΟΕ που βρέθηκαν σε πάνω από 50% όλων των αναλύσεων). Όπως φαίνεται στον πίνακα 7.1 οι πιο συχνά ευρισκόμενες ενώσεις είναι τα τερπένια και τερπενοειδή (π.χ. β-μυρσένιο, d3-καρένιο,dλεμονένιο, α-πινένιο, α-τερπινολένιο), οι εστέρες (π.χ. αιθυλεστέρας του οξικού οξέος), οι κετόνες (π.χ. 2-προπανόνη) και τα αλκάνια (π.χ. δεκάνιο). Η μόνη θειούχος ένωση που ανιχνεύτηκε ήταν το διμεθυλο-δισουλφίδιο. Στον πίνακα 7.2 δίνεται η συχνότητα εμφάνισης ενώσεων ανά διαφορετικό είδος αερισμού. Ο αερισμός μέσω διάχυσης και ιδιαίτερα ο εξαναγκασμένος αερισμός δημιουργεί αερόβιες συνθήκες, ευνοεί την δράση των μικροοργανισμών στην διαδικασία κομποστοποίησης και αυξάνει τον ρυθμό έκλυσης αερίων και ΠΟΕ.

Οι πιο συχνά ευρισκόμενες ενώσεις είναι οι εξής: β-μυρσένιο, d3- καρένιο, d-λεμονένιο, α-πινένιο, α-τερπινολένιο και λιναλοόλη. Αυτές οι ενώσεις βρέθηκαν σε συχνότητα πάνω από 90% σε όλα τα σενάρια αερισμού των κάδων. Τα τερπένια (και τερπενοειδή) είναι η ομάδα των ενώσεων που

63

βρέθηκαν πιο συχνά και η πιθανή προέλευσή τους είναι η εξάτμιση καθώς είναι παρούσες κυρίως στα φρούτα. Η μόνη θειούχος ένωση που βρέθηκε ήταν το διμεθυλο-δισουλφίδιο που σε γενικές γραμμές αποδίδεται σε μικροβιακή δράση. Οι θειούχες ενώσεις (π.χ. υδρόθειο, μεθυλομερκαπτάνη, διμέθυλο σουλφίδιο, διθειάνθρακας και διμεθυλο-δισουλφίδιο) είναι οι ενώσεις που στην βιβλιογραφία θεωρούνται μεταξύ των βασικά υπεύθυνων ουσιών για την άσχημη οσμή των απορριμμάτων. Στο σχήμα 7.1 δίνεται αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα SPME-GC-MS ανάλυσης. Στον πίνακα 7.3 παρουσιάζονται συνοπτικά οι κατηγορίες ενώσεων που εντοπίστηκαν στην παρούσα μελέτη (μετρήσεις προπαρασκευαστικού πειραματικού κύκλου) και στην βιβλιογραφία.

Στο σχήμα 7.2 δίνεται το προφίλ της έκλυσης των αερίων καθώς και η διακύμανση των παραμέτρων της διεργασίας (διοξείδιο του άνθρακα, οξυγόνο, υδρόθειο, θερμοκρασία, σχετική υγρασία) που μετρήθηκαν εντός των κάδων. Φαίνεται ότι η έκλυση του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται ταχύτατα, αποκτά ένα μέγιστο και ακολούθως μειώνεται την 4<sup>η</sup> ημέρα. Το ίδιο προφίλ επαναλαμβάνεται μεταξύ 5<sup>ης</sup> έως 10<sup>ης</sup> ημέρας και μεταξύ 11<sup>ης</sup> έως 14<sup>ης</sup> ημέρας. Υπάρχει σαφής διαφορά για τα τρία είδη αερισμού: οι κάδοι με εξαναγκασμένο αερισμό (υψηλότερη παροχή οξυγόνου) παρουσιάζουν τον υψηλότερο ρυθμό έκλυσης διοξειδίου του άνθρακα. Το προφίλ αυτό επιβεβαιώνεται και από την μέτρηση του οξυγόνου. Οι θερμοκρασίες υποστρώματος γενικά ακολουθούν το προφίλ της έκλυσης του διοξειδίου του άνθρακα δηλώνοντας την μικροβιακή δράση (παρουσία μεσόφιλων και ενδεχομένως θερμόφιλων μικροοργανισμών). Το υδρόθειο παρουσιάζει ρυθμούς έκλυσης στους οποίους επισημαίνεται: α) η μεταβλητότητα, β) η πιθανότητα επίδρασης των μετρήσεων των αισθητήρων από άλλες ενώσεις (cross sensitivity).

- Για την επιλογή του κατάλληλου υποστρώματος (είδος και αναλογία συστατικών) στον πρώτο και δεύτερο πειραματικό κύκλο
- Για τον προσδιορισμό του είδους και του ρυθμού παραγωγής αερίων και ΠΟΕ ώστε να επιλεχθούν τα χαρακτηριστικά στάδια της διεργασίας και οι ενώσεις προς παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο
- Για την κατανόηση των σταδίων καθώς και των απρόβλεπτων καταστάσεων εντός του σχεδιαζόμενου πιλοτικού βιοαντιδραστήρα

64



Σχήμα 7.1: Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ΠΟΕ (VOCs) που εκλύονται από τροποποιημένο κάδο απορριμμάτων μετά από 5 μέρες φύλαξη. Οι αριθμημένες κορυφές αντιστοιχούν στα VOCs: (1) 2προπανόνη, (2) μεθυλεστέρας οξικού οξέος, (3) 2-μέθυλο φουράνιο, (4) αιθυλεστέρας οξικού οξέος, (5) διμεθυλο-δισουλφίδιο, (6) 3-υδρόξυ-2-βουτανόνη, (7) α-πινένιο, (8) σαβινένιο, (9) β-μυρσένιο, (10) dλεμονένιο, (11) β-φελλανδρένιο, (12) λιναλοόλη



Σχήμα 7.2: Παράμετροι που συνδέονται με τις διεργασίες που διεξάγονται στους τροποποιημένους κάδους απορριμμάτων για τα τρία είδη αερισμού (NA, DA, EA1 & EA2). (a) Συγκέντρωση(%) CO<sub>2</sub> στον υπερκείμενο αέρα ανά ημέρα, (b) Συγκέντρωση (%) O<sub>2</sub> στον υπερκείμενο αέρα ανά ημέρα, (c)Συγκέντρωση (ppm) H<sub>2</sub>S στον υπερκείμενο αέρα ανά ημέρα, (d) % RH υπερκείμενου αέρα ανά ημέρα, (e) Θερμοκρασία (°C) υποστρώματος ανά ημέρα, (f) Θερμοκρασία (°C) υπερκείμενου αέρα ανά ημέρα

Πίνακας 7.1: VO	Cs με υψηλή	συχνότητα	εμφάνισης	σε όλα τα	δείγματα
-----------------	-------------	-----------	-----------	-----------	----------

		Percentage of appearance
VOCs Category	Compound	(%)
	beta-Myrcene	100
	Delta.3-Carene	100
	di-Limonene	100
Terpenes	Alpha-Pinene	95
	alpha-Terpinolene	90
	Linalool	90
	alpha-Terpinene	85
	beta-Phellandrene	80
Sulfides	Disulfide dimethyl	75
Aromatics	Benzene, 1-methyl-2-(2- propenyl)	75
Terpenes	alpha-Terpineol	75
Alkanes	Decane	70
Terpenes	gamma-Terpinene	70
	Isoterpinolene	70
Ketones	2-Propanone	65
Esters	Acetic acid, ethyl ester	60
Terpenes	alpha-Cubebene	55
Esters	Acetic acid, methyl ester	50
Alkanes	Dodecane	50
Alcohols	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl- 1-(1-methylethyl)	50

No aeration	No aeration Aeration through diffusion		0/	Enforced aeration	0/
(NA)	70	(DA)	70	(EA)	70
alpha-Pinene	100	Decane	100	alpha-Terpineol	100
beta-Myrcene	100	beta-Myrcene	100	alpha-Terpinolene	100
Delta.3-Carene	100	Delta.3-Carene	100	gamma-Terpinene	100
di-Limonene	100	alpha-Terpinene	100	beta-Phellandrene	100
alpha-Terpinolene	100	di-Limonene	100	di-Limonene	100
gamma-Terpinene	86	Linalool	100	Delta.3-Carene	100
Benzene, 1-methyl-2- (2-propenyl)	86	Disulfide dimethyl	83	beta-Myrcene	100
Linalool	86	Alpha-Pinene	83	Alpha-Pinene	86
Acetic acid, ethyl ester	71	Benzene, 1-methyl-2-(2- propenyl)	83	Linalool	86
Disulfide dimethyl	71	alpha-Terpineol	83	Isoterpinolene	86
Decane	71	beta-Phellandrene	67	alpha-Terpinene	86
alpha-Terpinene	71	alpha-Terpinolene	67	2-Propanone	86
beta-Phellandrene	71	Isoterpinolene	67	alpha-Cubebene	71
alpha-Cubebene	71			Dihydrocarvone	71
heta-Elemene	71			3-Cyclohexen-1-ol, 4-	71
			methyl-1-(1-methylethyl)	/1	
				Disulfide dimethyl	71
				Acetic acid, ethyl ester	71

## Πίνακας 7.2: VOCs με υψηλή συχνότητα εμφάνισης στα τρία σενάρια αερισμού

	VOCs identified	Experimental details	Literature
	(in the present study)	(Literature)	
		in paper and yard wastes, food	(Komilis et al., 2004), (Mao et al., 2006)
		waste composting plants	
	Pentane-2 methyl		
	Pentane-3 methyl		
S	Hexane		(Mao et al., 2006)
ane	Heptane		
Alka	Decane		(Komilis et al., 2004)
	Undecane		(Komilis et al., 2004)
	Dodecane		(Komilis et al., 2004), (Maulini-Duran et al., 2014)
	Tridecane		(Komilis et al., 2004) (Komilis et al., 2004)
	Tetradecane		(Maulini-Duran et al., 2014)
		in food wastes (one week sample), laboratory composter, food waste composting plants	(Komilis et al., 2004), (Krzymien et al., 1999), (Mao et al., 2006)
	Acetic acid, ethyl ester		
ers	Acetic acid, methyl ester		(Wang and Wu, 2008), (Mao et al., 2006)
Est	Acetic acid, butyl ester		
	Propanoic acid, ethyl ester		(Krzymien et al., 1999)
	Butanoic acid, ethyl ester		
	1-Butanol, 3-methyl acetate		
	Hexanoic acid, methyl ester		(Krzymien et al., 1999)

Πίνακας 7.3: Κατηγορίες ενώσεων που εντοπίστηκαν στην παρούσα μελέτη (μετρήσεις προπαρασκευαστικού πειραματικού κύκλου) και στην βιβλιογραφία

	Hexanoic acid, ethyl ester		(Krzymien et al., 1999)
	Octanoic acid, ethyl ester		
	Octanoic acid, methyl ester		(Maulini-Duran et al., 2014)
Acids		in food wastes (one week sample), laboratory composter, food waste composting plants	(Komilis et al., 2004), (Krzymien et al., 1999), (Mao et al., 2006)
	Acetic acid		(Mao et al., 2006)
		in paper and food waste, composting facilities, food waste composting plants	(Komilis at al., 2004), (Muller et al., 2004a), (Fischer et al., 2008), (Muller et al., 2004), (Mao et al., 2006)
cohols	Ethanol		(Krzymien et al., 1999), (Wang and Wu, 2008), (Mao et al., 2006)
Alc	Ethanol, 2-butoxy		
	1-octanol		
	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1- methylethyl)		
		in yard wastes, food waste composting plants	(Komilis et al., 2004), (Mao et al., 2006)
	2-propanone		(Krzymien et al., 1999), (Wang and Wu, 2008), (Mao et al., 2006)
les	2-pentanone		
Ketor	2-butanone		(Krzymien et al., 1999), (Maulini-Duran et al., 2014), (Bruno et al., 2007), (Wang and Wu, 2008), (Mao et al., 2006)
	2-butanone, 3-hydroxy		

	Terpenes	orange wastes, yard wastes, composting facilities, food wastes, food waste composting plants, laboratory composter	(Wang and Wu, 2008), (Komilis et al, 2004), (Muller at al., 2004a), (Mao et al., 2006) (Krzymien et al., 1999)
	alpha-pinene		(Krzymien et al., 1999), (McKinley and Williams, 2007), (Muller et al., 2004a), (Bruno et al., 2007), (Wang and Wu, 2008), (Mao et al., 2006)
	di-limonene		(McKinley and Williams, 2007), (Muller et al., 2004a), (Maulini-Duran et al., 2014), (Bruno et al., 2007), (Wang and Wu, 2008), (Mao et al., 2006)
S	alpha-terpinene		(Wang and Wu, 2008)
ene	isolimonene		
Terp	alpha-terpineol		(Muller et al., 2004a)
•	beta-myrcene		(Krzymien et al., 1999), (Muller et al., 2004a), (Wang and Wu, 2008)
	gamma-terpinene		(Muller et al., 2004a), (Wang and Wu, 2008)
	delta-3-carene		(McKinley and Williams, 2007), (Muller et al., 2004a), (Wang and Wu, 2008)
	sabinene		(Wang and Wu, 2008), (Wang and Wu, 2008)
	beta-phellandrene		(McKinley and Williams, 2007), (Wang and Wu, 2008)
	alpha-terpinolene		(Muller et al., 2004a), (Wang and Wu, 2008)
	isoterpinolene		
	alpha-cubebene		

	alpha-selinene		
	valencene		
	beta-elemene		
S		paper and yard wastes, food waste, usually xenobiotic	(Komilis et al., 2004)
atic	Toluene		(Komilis et al., 2004), (Mao et al., 2006)
Arom	p-Xylene		(Komilis et al., 2004), Maulini-Duran et al., 2014), (Mao et al., 2006)
	Benzene-1- methyl-4-(1 methyl ethyl)		
ated unds		non-carboy samples and in ambient air of municipal solid waste composting facilities	(Komilis et al., 2004)
Chlorin compo	Benzene, chloro		
ulfides		mostly in food wastes but also in yard wastes (one week sample), laboratory composter, composting facilities, food waste composting plants	(Komilis et al., 2004), (Krzymien et al., 1999) (Fischer et al., 2008), (Muller et al., 2004a), (Mao et al., 2006)
S	Disulfide dimethyl		(Krzymien et al., 1999), (McKinley and Williams, 2007), (Zhang et al., 2013), (Fischer et al., 2008), (Muller et al., 2004a), (Maulini-Duran et al.,

			2014), (Mao et al., 2006)
		composting facilities	(Muller et al., 2004a), (Fischer et al., 2008)
	Furan, 2-methyl		(Fischer et al., 2008), (Muller et al., 2004a)
rans	2-Furan carboxaldehyde		
Eu	2-Furan methanol		
	Furan, 2-pentyl		(Muller et al., 2004a), (Maulini-Duran et al., 2014)

## 7.2 ΠΡΩΤΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ: Μετρήσεις πραγματικού χρόνου (real time) με το εργαστηριακό πρότυπο Παλμικής Δειγματοληψίας / Φασματομετρίας Μάζας (PS/MS)

#### 7.2.1 Σκοπός - Υλικά - Όργανα - Μεθοδολογία

#### Σκοπός

Οι σκοποί του πρώτου πειραματικού κύκλου είναι οι εξής:

α) Η δοκιμή του πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης σε συνεχή (24X7) λειτουργία και ο έλεγχος των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε αυτόν.

β) Ο έλεγχος αν οι μάζες (m/z) αντιπροσωπευτικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στον προπαρασκευαστικό κύκλο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μετρήσεις πραγματικού χρόνου.

γ) Η σύνδεση των παραπάνω μαζών με στάδια διεργασιών, με φυσιολογική ή μη λειτουργία του αντιδραστήρα.

δ) Η μελέτη των επιδόσεων και της απόδοσης της παλμικής δειγματοληψίας όταν συνδεθεί με το φασματόμετρο μάζας (PS/MS) μέσω μίας αδρανοποιημένης τριχοειδούς στήλης (που λειτουργεί μόνο ως απλή γραμμή μεταφοράς).

#### Υλικά

Στον πιλοτικό βιοαντιδραστήρα κομποστοποίησης χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα από αντιπροσωπευτικά απορρίμματα κουζίνας (λαχανικά, φρούτα, ψωμί, χαρτί) με την παρακάτω σύνθεση (Πίνακας 7.4).

Πίνακας 7.4: Σύνθεση υποστρώματος πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης πρώτου πειραματικού κύκλου

ΕΙΔΟΣ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΣΕ ΚΙΛΑ
ΜΑΡΟΥΛΙΑ	2,0
ΑΓΓΟΥΡΙΑ	2,5
ΝΤΟΜΑΤΕΣ	1,0
ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΑ	1,5
ΛΕΜΟΝΙΑ	1,5
МНЛА	1,5
ΨΩΜΙ	3,0
ΧΑΡΤΙ ΚΟΥΖΙΝΑΣ	0,5
Σύνολο	13,5

#### Όργανα

Για την εκτέλεση των πειραμάτων έγινε χρήση των παρακάτω οργάνων:

- Το παλμικό σύστημα δειγματοληψίας και εισαγωγής στο φασματόμετρο μάζας το οποίο σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του ΕΜΠ (εικόνα 7.1)
- Το εμπορικό φασματόμετρο μάζας Agilent 5975C VLMSD (with Triple Axis Detector)
- Αδρανοποιημένη τριχοειδής στήλη μήκους 2,1 m και εσωτερικής διαμέτρου 0,15 mm (VARIAN Methyl Deactivated) που λειτουργεί ως γραμμή μεταφοράς του δείγματος στο φασματόμετρο μάζας
- Ο πιλοτικός αντιδραστήρας κομποστοποίησης με όλο τον εξοπλισμό του (εικόνα 7.2)



Εικόνα 7.1 Παλμικό σύστημα δειγματοληψίας συνδεδεμένο με τον πιλοτικό αντιδραστήρα κομποστοποίησης



Εικόνα 7.2 Πιλοτικός αντιδραστήρας κομποστοποίησης (λεπτομέρειες)

#### Μεθοδολογία

Η μεθοδολογία των πειραματικών μετρήσεων του πρώτου κύκλου (διάρκειας 15 ημερών, θερινή περίοδος) περιλαμβάνει τα εξής:

- Γίνεται εκκίνηση του φασματόμετρου μάζας (Agilent 5975C VLMSD). Οι παράμετροι λειτουργίας του φασματόμετρου μάζας περιγράφονται στην συνέχεια:
  - Δύο διαδικασίες σάρωσης (Full scan SIM)
  - Οι χρόνοι μέτρησης με το ΦΜ κυμαίνονταν από 10 min 90 min.
  - Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής: Voltage E.M. από 1353V έως 1882 V
  - Παράμετροι σάρωσης: Low mass 4, High mass 250
  - Threshold: 150
  - Η πηγή του ΦΜ θερμαινόταν στους 230 °C (max 250 °C) και το τετράπολο στους 150°C (max 280 °C)
  - Η πηγή ιόντων είχε δυναμικό ιονισμού 70 eV
  - Παρακολούθηση επιλεγμένων μαζών ανά κατηγορία ενώσεων [SIM: 43,57,71 (κεκ/νοι υδρογονάνθρακες), 58(ακετόνη), 59 (αμίνες), 60 (οξικό οξύ), 74 (εστέρες), 94 (σουλφίδια), 78,91,105 (αρωματικοί H/C), 136 (τερπένια), 138 (λιγνίνη, φουράνια)]
  - II. Φορτώνεται ο αντιδραστήρας κομποστοποίησης με το υπόστρωμα και κλείνει αεροστεγώς, συνδέονται το σύστημα παλμικής δειγματοληψίας και ο εξοπλισμός του αντιδραστήρα. Ακολούθως τίθενται σε λειτουργία ο αντιδραστήρας και τα υποστηρικτικά του εξαρτήματα. Ρυθμίζονται οι θερμοκρασίες του συστήματος παλμικής δειγματοληψίας: θερμοκρασίες PS interface και γραμμής μεταφοράς στους 200°C και 220°C αντιστοίχως. Ρυθμίζονται οι ροές στα port A και B ως εξής:
    - φάση δειγματοληψίας: port A 60 ml/min και port B 40 ml/min (100 ml/min η συνολική ροή δείγματος από αντιδραστήρα)
    - φάση μη δειγματοληψίας: port A 120 ml/min και port B 20 ml/min (ροή He)

Ρυθμίζεται η πίεση του φέροντος αερίου He (2 bar).

Στην συνέχεια δίνονται πιο αναλυτικά οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν σε όλη την διάρκεια του πρώτου πειραματικού κύκλου (πίνακας 7.5).

Πίνακας 7.5: Διαδικασίες πρώτου πειραματικού κύκλου

## Διαδικασίες

## Διαδικασία έναρξης πειραματικών μετρήσεων

- Έναρξη λειτουργίας αισθητήρων Τ, %RH και αισθητήρων αερίων(O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, LEL), αυτόματη λήψη μετρήσεων και καταγραφή ανά 30 min
- Σύνδεση PS/MS, έναρξη λειτουργίας, αυτόματη λήψη μετρήσεων και καταγραφή ανά 1 min
- Μετρήσεις\* αναφοράς (για 2h) με κλειστό, στεγανό, κενό αντιδραστήρα
- Φόρτωση αντιδραστήρα με 13,5 kg υλικού και στεγανοποίηση
- Έναρξη λειτουργίας απαγωγού συστήματος
- Παροχή αέρα βαθμιαία έως 10 L/min , έλεγχος Ρ
- Υποστήριξη θερμοκρασίας με αέρα 30 °C και ρύθμιση σχετ.υγρασίας αέρα(>70%)
- Μετρήσεις πραγματικού χρόνου\* (για 4 h)
- Τερματισμός θέρμανσης παροχής αέρα

## Ημερήσιες Διαδικασίες (για δύο εβδομάδες)

- Έλεγχος Ρ, Τ, %RH έλεγχος πίεσης και διαρροών οβίδας He
- Έναρξη θέρμανσης, παροχής αέρα ρύθμιση θερμοκρασίας υποστρώματος,
   ρύθμιση υγρασίας, παροχής αέρα
- Μετρήσεις\* πραγματικού χρόνου για τουλάχιστον 4 ώρες
- Μέτρηση PH στραγγισμάτων και ογκομέτρηση
- Τερματισμός θέρμανσης Αποσύνδεση παροχής αέρα

\*Μετρήσεις: Τ, %RH, P, VOCs,O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, LEL ,PH

## Διαδικασία Τερματισμού

- Ποιοτικός έλεγχος τελικού προϊόντος
- Απόρριψη τελικού προϊόντος με συνθήκες υγιεινής και ασφάλειας

Το πρωτόκολλο των πειραματικών μετρήσεων περιλαμβάνει τις εξής μετρήσεις που συνοπτικά παρουσιάζονται στον πίνακα 7.6.

Μέτρηση	
Θερμοκρασίας	<ul> <li>Υποκείμενης αέριας φάσης (στον πυθμένα του αντιδραστήρα)</li> <li>Υποστρώματος</li> <li>Υπερκείμενου αέρα (headspace)</li> </ul>
Σχετικής Υγρασίας	<ul><li>Υποκείμενης αέριας φάσης</li><li>Υπερκείμενου αέρα</li></ul>
Πίεσης	<ul> <li>Αντιδραστήρα</li> </ul>
ΠΟΕ [SIM: 43, 57, 71 (κεκορεσμένοι Η/C), 58(ακετόνη), 59(αμίνες), 60(οξικό οξύ),74(εστέρες), 94(σουλφίδια), 78,91,105(αρωματικοί Η/C), 136(τερπένια), 138 (λιγνίνη, φουράνια)]	<ul> <li>Υπερκείμενου αέρα</li> </ul>
Αερίων : O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , LEL	<ul> <li>Υπερκείμενου αέρα</li> </ul>
PH	<ul> <li>Στραγγισμάτων</li> </ul>

Πίνακας 7.6: Πρωτόκολλο πειραματικών μετρήσεων πρώτου πειραματικού κύκλου

#### 7.2.2 Αποτελέσματα

#### 7.2.2.1 Διεργασίες και ταυτότητα πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης

#### Α) Διακύμανση θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας

Παρατηρώντας το σχήμα 7.3 προκύπτει ότι εντός του αντιδραστήρα υπήρξαν κύκλοι αύξησης και μείωσης της θερμοκρασίας υποστρώματος (T2) γεγονός που αποτελεί χαρακτηριστικό δείκτη της κομποστοποίησης. Οι κύκλοι αυτοί έχουν εύρος τουλάχιστον 10°C όταν η εξωτερική θερμοκρασία του αντιδραστήρα (T<sub>outside</sub>) έχει μέση τιμή 30°C και ένα εύρος διακύμανσης 2°C για όλες τις μέρες του πρώτου κύκλου (15 ημέρες).



Σχήμα 7.3: Θερμοκρασία υποστρώματος (T2) και θερμοκρασία εξωτερικού περιβάλλοντος αντιδραστήρα (T<sub>outside</sub>) ανά ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου




Παρατηρείται ότι ενώ η εξωτερική θερμοκρασία ταλαντώνεται γύρω από τους 30°C, η εσωτερική θερμοκρασία του υποστρώματος (T2) περιλαμβάνει μία πρώτη φάση με μέγιστη τιμή 43°C και ακολουθεί μία δεύτερη φάση με μέγιστη τιμή 55°C καθώς και μία τρίτη φάση με μέγιστη τιμή 60°C. Ας σημειωθεί ότι η καμπύλη μεταβολής της θερμοκρασίας (T1) της υποκείμενης αέριας φάσης (στον πυθμένα του αντιδραστήρα) διαφοροποιείται σημαντικά ενώ η θερμοκρασία στο κέντρο της μάζας (T2) και στην υπερκείμενη αέρια φάση (T3) έχουν το ίδιο προφίλ διακύμανσης (Σχήμα 7.4).

Όσον αφορά στην σχετική υγρασία και όπως φαίνεται από το διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 7.5), υπάρχει μεγάλη διαφορά στο προφίλ της σχετικής υγρασίας της υποκείμενης αέριας φάσης (RH1%) με την αντίστοιχη του υπερκείμενου αέρα του υποστρώματος (RH3%). Συγκεκριμένα ο υπερκείμενος αέρας του υποστρώματος έχει σχετική υγρασία σχεδόν 100% ενώ ο αέρας στον πυθμένα του αντιδραστήρα παρουσιάζει πολύ μεγάλες διακυμάνσεις από σχεδόν ξηρός έως πλήρως κορεσμένος.



Σχήμα 7.5: Σχετική υγρασία εισερχόμενου αέρα (RH1%) και υπερκείμενου αέρα (RH3%) ανά ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου

Συμπερασματικά η ταυτότητα του υποστρώματος χαρακτηρίζεται από:

- τρεις φάσεις ανόδου της θερμοκρασίας με μέγιστες τιμές (43,55,60 °C) αντιστοίχως,
- κοινό προφίλ υπερκείμενης αέριας φάσης υποστρώματος και κύριας μάζας υποστρώματος.

Επιπλέον στα διαγράμματα θερμοκρασίας/υγρασίας είναι ευδιάκριτες οι παρεμβάσεις-ρυθμίσεις της θερμοκρασίας/υγρασίας του αέρα που εισέρχεται στον αντιδραστήρα.

## B) Εκλυόμενα αέρια

Μετά την 3<sup>n</sup> ημέρα παρατηρείται πολλές φορές έκλυση CO<sub>2</sub> που ξεπερνά το 5% σε συγκέντρωση (πάνω από το άνω όριο καταγραφής του αισθητήρα). Το CO<sub>2</sub>, προϊόν της διεργασίας που συμβαίνει στον αντιδραστήρα, πολύ γρήγορα (από την πρώτη μέρα) ξεπερνά το περιβαλλοντικό όριο (340ppm) και συνεχίζει αυξανόμενο μέχρι την τρίτη μέρα οπότε φθάνει το 1% (Σχήμα 7.6).



Σχήμα 7.6: Η συγκέντρωση του CO2ανά ημέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.7: Η συγκέντρωση του O2 ανά ημέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου

Στην διάρκεια των 15 ημερών εντοπίζονται τρεις φάσεις παραγωγής CO<sub>2</sub>. Οι φάσεις αυτές συνοδεύονται από αντίστοιχα ελάχιστα στην συγκέντρωση O<sub>2</sub> (η συγκέντρωση του O<sub>2</sub> μειώνεται αντιστοίχως σε τρεις φάσεις)(Σχήμα 7.7). Η πρώτη φάση έχει ελάχιστο O<sub>2</sub> έως και 2%. Οι τρεις αυτές φάσεις (CO<sub>2</sub> - O<sub>2</sub>) αντιστοιχούν χρονικά και ως προφίλ στις αντίστοιχες φάσεις θερμοκρασίας του υποστρώματος όπως αυτές παρουσιάστηκαν προηγουμένως. Ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι το γεγονός ότι η πρώτη φάση της διεργασίας κατά την οποία η θερμοκρασία (43 °C) είναι χαμηλότερη των ακόλουθων δύο φάσεων (αντιστοίχως 55 και 60 °C), παρουσιάζει την μεγαλύτερη παραγωγή CO<sub>2</sub>. Αυτή η παρατήρηση δεν γενικεύεται όπως φαίνεται από παρατηρήσεις σε άλλους κύκλους μετρήσεων.

Το CO (Σχήμα 7.8) έχει ανάλογο προφίλ με το CO₂ όμως αυτή η παρατήρηση είναι μόνο ενδεικτική διότι ο αισθητήρας CO δέχεται αλληλεπίδραση (cross sensitivity) και από την παρουσία άλλων ουσιών.



Σχήμα 7.8: Η συγκέντρωση του CO ανά ημέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου

Τα παραπάνω αποτελέσματα σε ότι αφορά τις εκλύσεις CO, CO₂ επιβεβαιώνονται μερικώς και από μετρήσεις που έγιναν με ένα εφεδρικό αναλυτή (Delta 1600) ο οποίος χρησιμοποιήθηκε από την 9<sup>η</sup> μέρα για λόγους διασταύρωσης των αποτελεσμάτων (Σχήμα 7.9).



Σχήμα 7.9: Η συγκέντρωση του CO και CO<sub>2</sub> από την 9<sup>η</sup> μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου με χρήση του αναλυτή Delta 1600

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 7.10) παρατίθενται αποτελέσματα μετρήσεων συγκέντρωσης των ολικών υδρογονανθράκων (HC) από την 9<sup>η</sup> μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου με χρήση του αναλυτή Delta 1600.



Σχήμα 7.10: Η συγκέντρωση των ολικών υδρογονανθράκων (HC) από την 9<sup>η</sup> μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου με χρήση του αναλυτή Delta 1600

Τέλος, η έκλυση H<sub>2</sub>S και NH<sub>3</sub> η οποία παρουσιάζεται στο σχήμα 7.11 θα πρέπει να θεωρηθεί ενδεικτική λόγω των αλληλεπιδράσεων που παρουσιάζει ο αισθητήρας (RAE). Συνήθως παρουσιάζονται ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μετρήσεων των CO και H<sub>2</sub>S.



Σχήμα 7.11: Οι συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>S(ppm), NH<sub>3</sub>(ppm), LEL(Lower Explosive Limit, %) ανά ημέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου

Επίσης, να σημειωθεί ότι τα πρώτα στραγγίσματα από τον αντιδραστήρα κομποστοποίησης ελήφθησαν την 13<sup>η</sup> μέρα και είχαν PH=4.

Συμπερασματικά, μια κατ΄αρχήν ερμηνεία των πειραματικών παρατηρήσεων μπορεί να συνδυαστεί με τις γνωστές από την βιβλιογραφία φάσεις της διαδικασίας κομποστοποίησης ήτοι ψυχρόφιλη φάση, μεσόφιλη φάση (θερμοκρασία υποστρώματος <40-45°C), θερμόφιλη φάση

(θερμοκρασία υποστρώματος >40-45°C) και την παρουσία των αντίστοιχων μικροβιακών πληθυσμών (διαδικασίες ανάπτυξης, μείωσης και διαδοχής των μικροβιακών πληθυσμών).

## 7.2.2.2 Αξιοπιστία Μεθόδου

## Α) Αξιοπιστία φασματόμετρου μάζας

Εξετάζεται η σταθερότητα κατά σειρά της πηγής ιόντων, του αναλυτή μαζών/τετραπόλου, του ανιχνευτή/ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή, του κενού/σύστημα αντλιών.

Η ποιότητα της πηγής παρακολουθείται με τα διαγράμματα EMISSION current, ENERGY, REPELLER, ION FOCUS, ENTRANCE-LE voltage συναρτήσει του χρόνου (Σχήματα 7.12, 7.13, 7.14).



Σχήμα 7.12: EMISSION (mA) ανά ημέρα στην διάρκεια του πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.13: ENERGY (eV) ανά ημέρα στην διάρκεια του πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.14: REPELLER, ION FOCUS, ENTRANCE-LE (V) ανά ημέρα στην διάρκεια του πρώτου πειραματικού κύκλου

Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι κατά την διάρκεια των μετρήσεων του πρώτου κύκλου η ποιότητα της πηγής παρέμεινε σταθερή γεγονός που διασφαλίζει ότι δεν προέκυψαν μολύνσεις και απορρυθμίσεις. Επιπλέον παρατηρείται ότι το νήμα εκπομπής (filament) δεν έχει υποστεί γήρανση λόγω της εισαγωγής αέρα κατά την δειγματοληψία. Παράλληλα, το δυναμικό ιονισμού παρέμεινε σταθερό συμβάλλοντας σε μια καλή στατιστική αριθμού και φορτίου θραυσμάτωσης ιόντων.

Η σταθερότητα του αναλυτή μαζών ελέγχεται από την διαχωριστική ικανότητα στο μισό της κορυφής μαζών (Pw50 για την μάζα 69 με τιμή σταθερή και ίση με 0,60 και στους δύο πειραματικούς κύκλους), από το ISO ratio (μάζα 69) δηλαδή από τον λόγο m:m+1 καθώς επίσης και από την τροποποίηση της εστίασης του τετραπόλου ώστε το λαμβανόμενο φάσμα από το τετράπολο να αντιστοιχεί στις βιβλιοθήκες φασμάτων που προέρχονται από μαγνητικό αναλυτή (EM Gain στην μάζα 502).

Ο ανιχνευτής/ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής παρακολουθείται από το EMV το οποίο είναι ενδεικτικό της γήρανσης του ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή. Τελικά η αξιοπιστία της μεθόδου εξαρτάται και από την διατήρηση του κενού που για την αντλία foreline είναι στη περιοχή του 50 mTorr, ενώ για την αντλία υψηλού κενού είναι στην περιοχή του 10<sup>-5</sup> έως 10<sup>-6</sup> torr. Στην συνέχεια δίνονται τα διαγράμματα EMV (Σχήμα 7.15) και HiVac (Σχήμα 7.16) συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 7.15: EMV (V) ανά ημέρα στην διάρκεια του πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.16: High Vacuum του φασματόμετρου μάζας ανά ημέρα στην διάρκεια του πρώτου πειραματικού κύκλου

Η αξιοπιστία του συστήματος αξιολογείται και με βάση την στεγανότητα του συστήματος σε σχέση με την είσοδο αέρα και νερού (air/water check: N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>0). Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα αυτών των παραμέτρων συναρτήσει του χρόνου (Σχήματα 7.17 και 7.18).



Σχήμα 7.17: N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> % ανά ημέρα στην διάρκεια του πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.18: N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>0 % ανά ημέρα στην διάρκεια του πρώτου πειραματικού κύκλου

# B) Αξιοπιστία αναλυτικής μεθόδου

Στην συνέχεια δίνονται αναλυτικά αποτελέσματα μετρήσεων από τρεις ενδεικτικές μέρες (1<sup>η</sup>, 4<sup>η</sup> και 13<sup>η</sup>) του πρώτου πειραματικού κύκλου.

# Μέρα 1<sup>η</sup>

Αρχείο μέτρησης: WASTE 2\_11\_06\_14 55

## <u>Φασματόμετρο μάζας</u>

- τύπος φασματόμετρου μάζας: Agilent 5975C in dual mode (FULL SCAN/SIM)
- θερμοκρασία πηγής ιονισμού: 230  $^{\circ}$ C
- θερμοκρασία τετραπόλου: 150 °C
- δυναμικό ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (SEM): 988 V
- διάρκεια μέτρησης: 10 min
- ώρα έναρξης: 14:55
- διάρκεια πλήρους σάρωσης (FULL SCAN): 163ms
- χρόνος που διατίθεται για την μέτρηση μιας μάζας κατά την πλήρη σάρωση: (163ms/245) = 0.66ms
- διάρκεια σάρωσης SIM: 13\*40ms = 520ms (όπου, αριθμός μαζών SIM=13 και DWELL time=40ms)
- ο λόγος του χρόνου που διατίθεται σε μια μάζα στην σάρωση SIM (DWELL time) προς τον χρόνο που διατίθεται σε μια μάζα στην πλήρη σάρωση (FULL SCAN): 40ms/0.66ms = 60.60
- χρόνος αποκατάστασης των ηλεκτρονικών μεταξύ FULL και SIM σάρωσης: 31ms
- χρονική διάρκεια από έναρξη SIM σάρωσης σε έναρξη πλήρους σάρωσης: 551ms
- χρόνος μεταξύ δύο διαδοχικών σαρώσεων SIM (και μεταξύ δύο διαδοχικών πλήρων σαρώσεων): 714msec
- συνολικός αριθμός σαρώσεων: (πλήρης σάρωση: 831, σάρωση SIM: 833)
- ο λόγος της αφθονίας μιας μάζας SIM προς την αντίστοιχη τιμή αφθονίας της ίδιας μάζας στην πλήρη σάρωση κυμαινόταν στην περιοχή 0.9 - 1.3
- έναρξη δειγματοληψίας (στο σύστημα παλμικής δειγματοληψίας PS) περίπου πέντε λεπτά μετά την έναρξη «τρεξίματος» της μεθόδου στο φασματόμετρο μάζας
- πλάτος βάσης σήματος ανά μάζα στην σάρωση SIM περίπου 13 sec
- αφθονία μάζας 68 στο 'background' σε φάση μη δειγματοληψίας στην περιοχή : 1200-3000
- τιμές αφθονίας μαζών κατά την βαθμονόμηση του οργάνου: μάζα 69 332928, μάζα 219 224192, μάζα 502 17368
- υψηλότερη τιμή αφθονίας της μάζας 40: 3500000
- άνω όριο μέτρησης της αφθονίας της μάζας 28: 8388096

### <u>Σύστημα παλμικής δειγματοληψίας</u>

- χρόνος δειγματοληψίας: 2 sec
- χρόνος μη δειγματοληψίας: 90 sec
- Tinterface = 200°C
- Ρυθμός ροής δείγματος από τον αντιδραστήρα = 100mL/min

## Απενεργοποιημένη τριχοειδής χρωματογραφική στήλη

- θερμοκρασία στήλης (transfer line) : 220°C
- χρόνος μεταξύ κορυφής αερίων και κορυφής ΠΟΕ: 0.2 sec

Στην συνέχεια δίνονται χαρακτηριστικά διαγράμματα ενδεικτικών μαζών για την 1<sup>η</sup> μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου (Σχήματα 7.19 - 7.31).

Η σταθερότητα της μάζας 40 είναι ενδεικτική της σταθερότητας παροχής αέρα στον αντιδραστήρα. Ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ των σημάτων της μάζας 40 είναι επίσης χαρακτηριστικός της σταθερότητας των περιοδικών μετρήσεων.

Η τάση μείωσης της αφθονίας των μαζών 74,68,91,94,136,138 δηλώνει πολύ πιθανά την ίδια πηγή παραγωγής τους (τερπένια και τερπενοειδή). Στο σχήμα 7.31 παρατηρείται η σχεδόν ταυτόχρονη έκλυση των αερίων (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>,Ar, CO<sub>2</sub>) και ΠΟΕ. Η εν λόγω μετρούμενη διαφορά των χρόνων έκλυσης κυμαίνεται από Ο έως 0.2 s όπως προκύπτει και από τα διαγράμματα 7.46 και 7.62 που έπονται.



Σχήμα 7.19: Σταθερότητα της αφθονίας της μάζας 40 στην διάρκεια της μέτρησης (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.20: Αφθονία μάζας 40, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.21: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 74 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.22: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 68 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.23: Αφθονία μάζας 68, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.24: Ενδεικτικό background της μάζας 68 συναρτήσει του χρόνου (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.25: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 91 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.26: Αφθονία μάζας 91, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.27: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 94 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.28: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 136 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.29: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 138 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.30: Αφθονία μάζας 138, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.31: Μεταβολή της αφθονίας για αέρια και ΠΟΕ ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού χρόνου)

## Μέρα 4<sup>η</sup>

#### Αρχείο μέτρησης: ON LINE WASTE2 AIR 14 06\_14.102 36

## <u>Φασματόμετρο μάζας</u>

- τύπος φασματόμετρου μάζας: Agilent 5975C in dual mode (FULL SCAN/SIM)
- θερμοκρασία πηγής ιονισμού: 230 °C
- θερμοκρασία τετραπόλου: 150 °C
- δυναμικό ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (SEM): 1176 V
- διάρκεια μέτρησης: 90 min
- ώρα έναρξης: 14:10
- διάρκεια πλήρους σάρωσης (FULL SCAN): 163ms
- χρόνος που διατίθεται για την μέτρηση μιας μάζας κατά την πλήρη σάρωση: (163ms/245) = 0.66ms
- διάρκεια σάρωσης SIM: 13\*40ms = 520ms (όπου, αριθμός μαζών SIM=13 και DWELL time=40ms)
- ο λόγος του χρόνου που διατίθεται σε μια μάζα στην σάρωση SIM (DWELL time) προς τον χρόνο που διατίθεται σε μια μάζα στην πλήρη σάρωση (FULL SCAN): 40ms/0.66ms = 60.60
- χρόνος αποκατάστασης των ηλεκτρονικών μεταξύ FULL και SIM σάρωσης: 31ms
- χρονική διάρκεια από έναρξη SIM σάρωσης σε έναρξη πλήρους σάρωσης: 551ms
- χρόνος μεταξύ δύο διαδοχικών σαρώσεων SIM (και μεταξύ δύο διαδοχικών πλήρων σαρώσεων): 714sec
- συνολικός αριθμός σαρώσεων: (πλήρης σάρωση: 7560, σάρωση SIM: 7562)
- ο λόγος της αφθονίας μιας μάζας SIM προς την αντίστοιχη τιμή αφθονίας της ίδιας μάζας στην πλήρη σάρωση κυμαινόταν στην περιοχή 0.9 - 1.3
- έναρξη δειγματοληψίας (στο σύστημα παλμικής δειγματοληψίας PS) περίπου τέσσερα λεπτά μετά την έναρξη «τρεξίματος» της μεθόδου στο φασματόμετρο μάζας
- πλάτος βάσης σήματος ανά μάζα στην σάρωση SIM: 10-12 sec
- αφθονία μάζας 68 στο 'background' σε φάση μη δειγματοληψίας στην περιοχή : 1200-3000
- τιμές αφθονίας μαζών κατά την βαθμονόμηση του οργάνου: μάζα 69 529536, μάζα 219 491456, μάζα 502 – 55912
- υψηλότερη τιμή αφθονίας της μάζας 40: 3200000
- άνω όριο μέτρησης της αφθονίας της μάζας 32: 3955712
- άνω όριο μέτρησης της αφθονίας της μάζας 28: 8388096

#### Σύστημα παλμικής δειγματοληψίας

- χρόνος δειγματοληψίας: 2 sec
- χρόνος μη δειγματοληψίας: 50 sec
- Tinterface = 200°C
- Ρυθμός ροής δείγματος από τον αντιδραστήρα = 100mL/min

## Απενεργοποιημένη τριχοειδής χρωματογραφική στήλη

- θερμοκρασία στήλης (transfer line) : 220°C
- χρόνος μεταξύ κορυφής αερίων και κορυφής ΠΟΕ: 0.07 sec

Στην συνέχεια δίνονται χαρακτηριστικά διαγράμματα ενδεικτικών μαζών για την 4<sup>η</sup> μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου (Σχήματα 7.32 – 7.46).

Επισημαίνεται ότι η μάζα 40 όπως φαίνεται για μια μεγάλη χρονική περίοδο συνεχών μετρήσεων πραγματικού χρόνου παρουσιάζει μια μικρή διακύμανση που φαίνεται να είναι περιοδική. Η διακύμανση αυτή συσχετίζεται ενδεχομένως με την περιοδική διακύμανση της πίεσης του συμπιεστή που παρέχει τον αέρα στον βιοαντιδραστήρα. Ανάλογη περιοδική διακύμανση των μετρήσεων παρατηρείται και στις υπόλοιπες μάζες που παρακολουθούνται: 71,74,68,91,94,105,136,138. Στις περιπτώσεις αυτές βέβαια η εν λόγω διακύμανση είναι πιο πιθανό να συσχετίζεται με τυχαία διακύμανση που οφείλεται στην αφθονία λόγω μικρού σήματος.



Σχήμα 7.32: Αφθονία της μάζας 40 στην διάρκεια της μέτρησης (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.33: Αφθονία μάζας 40, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.34: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 74 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.35: : Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 68 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.36: Αφθονία μάζας 68, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.37: Ενδεικτικό background της μάζας 68 (4<sup>n</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.38: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 91 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.39: Αφθονία μάζας 91, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.40: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 94 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.41: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 71 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.42: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 105 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.43: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 136 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.44: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 138 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>n</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.45: Αφθονία μάζας 138, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.46: Μεταβολή της αφθονίας για αέρια και ΠΟΕ ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 714 msec πραγματικού χρόνου)

### Μέρα 13<sup>η</sup>

Αρχείο μέτρησης: NEW SIM VOCS 23 06\_13 05

## <u>Φασματόμετρο μάζας</u>

- τύπος φασματόμετρου μάζας: Agilent 5975C in dual mode (FULL SCAN/SIM)
- θερμοκρασία πηγής ιονισμού: 230 °C
- θερμοκρασία τετραπόλου: 150 °C
- δυναμικό ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (SEM): 1365 V
- διάρκεια μέτρησης: 46.5 min
- ώρα έναρξης: 13:05
- διάρκεια πλήρους σάρωσης (FULL SCAN): 163ms
- χρόνος που διατίθεται για την μέτρηση μιας μάζας κατά την πλήρη σάρωση: (163ms/245) = 0.66ms
- διάρκεια σάρωσης SIM: 8\*60ms = 480ms (όπου, αριθμός μαζών SIM=8 και DWELL time=60ms)
- ο λόγος του χρόνου που διατίθεται σε μια μάζα στην σάρωση SIM (DWELL time) προς τον χρόνο που διατίθεται σε μια μάζα στην πλήρη σάρωση (FULL SCAN): 60ms/0.66ms = 90.90
- χρόνος αποκατάστασης των ηλεκτρονικών μεταξύ FULL και SIM σάρωσης περίπου 26ms
- χρονική διάρκεια από έναρξη SIM σάρωσης σε έναρξη πλήρους σάρωσης: 506ms
- χρόνος μεταξύ δύο διαδοχικών σαρώσεων SIM (και μεταξύ δύο διαδοχικών πλήρων σαρώσεων): 669msec
- συνολικός αριθμός σαρώσεων: (πλήρης σάρωση: 4157, σάρωση SIM: 4159)
- ο λόγος της αφθονίας μιας μάζας SIM προς την αντίστοιχη τιμή αφθονίας της ίδιας μάζας στην πλήρη σάρωση κυμαινόταν στην περιοχή 0.6 - 1.4
- έναρξη δειγματοληψίας (στο σύστημα παλμικής δειγματοληψίας PS) περίπου 2,4 λεπτά μετά την έναρξη «τρεξίματος» της μεθόδου στο φασματόμετρο μάζας
- πλάτος βάσης σήματος ανά μάζα στην σάρωση SIM περίπου 8 sec
- αφθονία μάζας 68 στο 'background' σε φάση μη δειγματοληψίας στην περιοχή : 1000-3000
- τιμές αφθονίας μαζών κατά την βαθμονόμηση του οργάνου: μάζα 69 329408, μάζα 219 197824, μάζα 502 – 15792
- υψηλότερη τιμή αφθονίας της μάζας 40: 4500000
- άνω όριο μέτρησης της αφθονίας της μάζας 32: 8388096
- άνω όριο μέτρησης της αφθονίας της μάζας 28: 8388096

#### Σύστημα παλμικής δειγματοληψίας

- χρόνος δειγματοληψίας: 1 sec
- χρόνος μη δειγματοληψίας: 25 sec
- Tinterface = 200°C
- Ρυθμός ροής δείγματος από τον αντιδραστήρα = 100mL/min

## Απενεργοποιημένη τριχοειδής χρωματογραφική στήλη

- θερμοκρασία στήλης (transfer line): 220°C
- χρόνος μεταξύ κορυφής αερίων και κορυφής ΠΟΕ: 0,0 sec

Στην συνέχεια δίνονται χαρακτηριστικά διαγράμματα ενδεικτικών μαζών για την 13<sup>η</sup> μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου (Σχήματα 7.47 – 7.62).

Στο σχήμα 7.47 η διακύμανση της μάζας 40 έχει μια πλήρη περιοδικότητα και μπορεί να συσχετιστεί και πάλι με την διακύμανση πίεσης στον συμπιεστή. Η περιοδικότητα αυτή παρατηρείται επίσης στις μάζες 68,79,91,93,107,121,136. Ενώ λόγω χαμηλού σήματος στις μάζες 74 και 138 η διακύμανση μπορεί να θεωρηθεί τυχαία.



Σχήμα 7.47: Αφθονία της μάζας 40 στην διάρκεια της μέτρησης (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.48: Αφθονία μάζας 40, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 13<sup>n</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 669 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.49: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 68 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.50: Αφθονία μάζας 68, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 13<sup>n</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 669 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.51: Ενδεικτικό background της μάζας 68 (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 669 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.52: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 74 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>n</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.53: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 79 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>n</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.54: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 91 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.55: Αφθονία μάζας 91, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 13<sup>n</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 669 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.56: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 93 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>n</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.57: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 107 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>n</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.58: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 121 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>n</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)


Σχήμα 7.59: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 136 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.60: Αφθονία μάζας 136, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 669 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.61: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 138 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.62: Μεταβολή της αφθονίας για αέρια και ΠΟΕ ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 669 msec πραγματικού χρόνου)

#### 7.2.2.3 Επιδόσεις μεθόδου (Performance) - Απόδοση μεθόδου (Efficiency)

Λόγω της ιδιαιτερότητας των δεδομένων (μεγάλος όγκος, τρεις διαστάσεις) χρειάστηκε να μελετηθεί η οπτικοποίηση των δεδομένων με σκοπό να αναπτυχθούν τα κατάλληλα γραφικά.

Για την οπτικοποίηση των μετρήσεων ακολουθήθηκαν οι παρακάτω κανόνες:

1. Χρησιμοποιήθηκαν τρισδιάστατα γραφήματα contour plot (m/z: 3-49) και contour plot (m/z: 50-220).

2. Η διάσταση του χρόνου συσχετίζεται με την καμπύλη του χρωματογραφήματος (διακριτό σήμα).

3. Η διάσταση των μαζών συσχετίζεται με το ιστόγραμμα των μαζών στο οποίο εφαρμόζεται παρεμβολή (Interpolation) για τη δημιουργία καμπύλης μαζών (τα ιστογράμματα μαζών δημιουργούνται από το λογισμικό του φασματόμετρου μάζας με ολοκλήρωση των μαζών στο διάστημα [m-0.3,m+0.7] για κάθε μάζα).

4. Η διάσταση της αφθονίας μαζών παρουσιάζεται λογαριθμικά σε χρωματική κλίμακα.

5.Τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται ως time/mass window γιατί λαμβάνονται σε συγκεκριμένο εύρος χρόνου και συγκεκριμένο εύρος μαζών.

6. Η επιλογή του εύρους χρόνου γίνεται με όρους αναγνωσιμότητας και μέγιστης πληροφορίας. Η επιλογή του εύρους μαζών γίνεται με κριτήριο την περιοχή αερίων 3 – 49 και την περιοχή πτητικών οργανικών ενώσεων 50-220.

7. Για λόγους συγκρισιμότητας το εύρος χρόνου, το εύρος μαζών και η χρωματική κλίμακα παραμένουν κατά το δυνατόν ίδιες στην παρουσίαση των διαφορετικών μετρήσεων.

Κατ' αυτό τον τρόπο τα διαγράμματα αυτά χρησιμοποιούνται ως χάρτες στους οποίους προσδιορίζονται και ταυτοποιούνται μοτίβα, οι χαρακτηριστικές τιμές των μοτίβων συνδέονται με την απόδοση και επίδοση της μεθόδου ήτοι γραμμικότητα, επαναληψιμότητα, ακρίβεια, χρόνος ανάλυσης, χρόνος ανάσχεσης, ελάχιστο όριο ανίχνευσης, ευαισθησία και εκλεκτικότητα. Και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για σύγκριση μεταξύ διαφορετικών γραφημάτων.

Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν 3D γραφήματα για τις μάζες SIM που παρακολουθούνται. Οι χαρακτηριστικές μάζες που χρησιμοποιούνται στα 3D γραφήματα περιλαμβάνουν μάζες που αποδίδονται σε διαφορετικές ενώσεις όπως φαίνεται στον πίνακα 7.7. Η συσχέτιση αυτή στηρίζεται:

- 1. στην μελέτη των φασμάτων μάζας που ταυτοποιήθηκαν στην διάρκεια του προπαρασκευαστικού κύκλου πειραμάτων (οι δέκα πιο συχνά απαντώμενες ενώσεις)
- στην μελέτη του φάσματος ευρύτερου αριθμού ενώσεων που είναι σχετικές με την διδακτορική εργασία.

Πίνακας 7.7: Μάζες που χρησιμοποιούνται στο SIM (πρώτου πειραματικού κύκλου) και με ποιές ενώσεις ή κατηγορίες ενώσεων συσχετίζονται

MAZA	ΕΝΩΣΗ ή ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΕΝΩΣΕΩΝ
43	τερπένια και τερπενοειδή, μεθυλεστέρας οξικού οξέος, αιθυλεστέρας οξικού οξέος,
	αλειφατικοί Η/C
57	αλειφατικοί Η/C
58	ακετόνη
59	τερπένια και τερπενοειδή, α-τερπινεόλη, οξικό οξύ
60	μεθυλεστέρας οξικού οξέος, οξικό οξύ
71	τερπένια και τερπενοειδή, Αλειφατικοί Η/C
74	μεθυλεστέρας οξικού οξέος
78	βενζόλιο, αρωματικοί Η/C
91	τερπένια και τερπενοειδή, αλκυλ-αρωματικά
94	διμεθυλο-δισουλφίδιο, φαινόλη
105	τερπένια και τερπενοειδή
136	τερπένια και τερπενοειδή
138	λιγνίνη (methyl guaiacol), φουράνια

Πιο αναλυτικά για τις διάφορες κατηγορίες ενώσεων και τις χαρακτηριστικές τους μάζες ισχύουν τα παρακάτω:

- Τα τερπένια είναι μια κατηγορία υδρογονανθράκων που έχουν ως βασική δομή το ισοπρένιο (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>). Ο όρος χρησιμοποιείται επίσης και για τα τερπενοειδή που αποτελούν οξυγονομένα παράγωγα των τερπενίων. Τα φάσματα μάζας των τερπενίων και τερπενοειδών περιλαμβάνουν συνήθως τις μάζες 43, 77, 79, 91, 93, 105, 107, 121, 136.
- Χαρακτηριστικές ακόμη μάζες είναι η 68 για το λεμονένιο και η 136 για το μυρσένιο και την α- τερπινεόλη.
- Τα φάσματα των σουλφιδίων περιλαμβάνουν συνήθως τις μάζες 32, 34, 64, 66 και ειδικά το διμεθυλο-δισουλφίδιο την μάζα 94.
- Οι φαινόλες συνδέονται επίσης με τις μάζες 94, 107 και 121.
- Οι εστέρες οξικού οξέος συνδέονται επίσης με τις μάζες 43, 60,74.
- Μια ειδική περίπτωση αποτελεί η μάζα 138 που συνδέεται με την λιγνίνη (από χαρτί/ ξύλο).

Στην συνέχεια παρουσιάζονται αποτελέσματα οπτικοποιημένων μετρήσεων από ενδεικτικές μέρες του πρώτου πειραματικού κύκλου. Οι μετρήσεις που παρουσιάζονται αντιστοιχούν στην πρώτη φάση (μέρα 1<sup>η</sup>,2<sup>η</sup>,4<sup>η</sup>,5<sup>η</sup>,6<sup>η</sup>) και στην τρίτη φάση (μέρα 11<sup>η</sup>, 13<sup>η</sup>) της κομποστοποίησης (σχήμα 7.3).

#### **Μέρα 1**<sup>η</sup>



Σχήμα 7.63: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου

Στο σχήμα 7.63 (contour plot) δίνονται τα μοτίβα για τις μάζες 17,18,28,32,40,44 που αντιστοιχούν στην παρουσία νερού (17,18), αζώτου, οξυγόνου, αργού και διοξειδίου του άνθρακα αντιστοίχως. Παρατηρείται μεγάλη σταθερότητα στα μοτίβα που αντιστοιχούν στο χρόνο δειγματοληψίας (2 sec), στα μοτίβα που αντιστοιχούν στο χρόνο μη δειγματοληψίας (90 sec) καθώς και στους τρεις παλμικούς(κύκλους) δειγματοληψίας (93 sec). Παρατηρείται το πολύ χαρακτηριστικό μοτίβο του διοξειδίου του άνθρακα με την εσωτερική κουκίδα που αντιστοιχεί στην τεχνητή κορυφή που προέρχεται λόγω παλμού πίεσης που διαδίδεται μέσω της γραμμής μεταφοράς (transfer line) κατά την μετάβαση από κατάσταση δειγματοληψίας σε κατάσταση μη δειγματοληψίας. Επίσης, τα μοτίβα νερού, οξυγόνου και αζώτου που διατηρούνται καθόλη την διάρκεια του χρόνου (χρόνος δειγματοληψίας/χρόνος μη δειγματοληψίας) προέρχονται από εισροή αέρα από χαλαρές συνδέσεις κυρίως της χρωματογραφικής στήλης.

Αντίστοιχη τεχνητή κορυφή παρουσιάζεται στη μάζα 40 πολύ χαρακτηριστική στο 2D διάγραμμα (Σχήμα 7.64), η οποία λόγω της μικρής αφθονίας εξαφανίζεται στη λογαριθμική χρωματική κλίμακα στο διάγραμμα contour.



Σχήμα 7.64: Διάγραμμα της αφθονίας της μάζας 40 (Ar) συναρτήσει του χρόνου (1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου)

Επιπλέον μοτίβα που φαίνονται στο contour plot είναι η απότομη κλίση κατά την έναρξη της δειγματοληψίας η οποία δεν συνοδεύεται από αντίστοιχη απότομη κλίση μετά το πέρας της λόγω εισροής αέρα ή του παλμού πίεσης. Στο διάγραμμα δεν παρατηρείται μετατόπιση της γραμμής βάσης (baseline drift) στη διάσταση του χρόνου ή της μάζας. Το ολικό άθροισμα παλμού και χρόνου μη δειγματοληψίας είναι 93 δευτερόλεπτα.

Την διαπίστωση αυτή επιβεβαιώνει η σύγκριση με το 2D διάγραμμα (Σχήμα 7.65) της μάζας 44. Η υψηλή αφθονία στις περιοχές μη δειγματοληψίας των μαζών 18, 28 και 32 είναι χαρακτηριστική παρουσίας υπολειμματικού αέρα και νερού (residual air and water) η οποία μπορεί να ερμηνευτεί ως συνέπεια πρόσφατης διαδικασίας vent του φασματόμετρου μάζας. Μια άλλη αιτία μπορεί να είναι η εισροή αέρα στο σύστημα (πιθανώς από τη χρωματογραφική στήλη). Ο στραγγαλισμός στη μάζα 18 τη στιγμή που τελειώνει η δειγματοληψία είναι ένα χαρακτηριστικό μοτίβο. Το αντίθετο μοτίβο του νερού μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική αλληλεπίδρασή του στην επιφάνεια της στήλης (προσρόφηση) που έχει ως συνέπεια την καθυστέρησή του. Οι παρατηρήσεις αυτές επιβεβαιώνονται και από το 2D διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 7.65).





Στο contour plot (σχήμα 7.66) παρουσιάζονται οι μάζες από 50 εως 220 οι οποίες αντιστοιχούν σε πτητικές οργανικές ενώσεις. Το χαρακτηριστικό του διαγράμματος είναι οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις οι οποίες δεν επιτρέπουν τη διαμόρφωση αξιόλογων μοτίβων. Μία εκτίμηση είναι πως οι κατακόρυφες λωρίδες (μεταξύ m/z 140 και 220) αποτελούν χημικό 'background' που προέρχεται από την αδρανή τριχοειδή στήλη (deactivated) ή αποτελούν 'ghost' κορυφές προερχόμενες από προηγούμενες μετρήσεις. Οι διάσπαρτες γραμμές (οριζόντια τυχαία μοτίβα) στην ίδια περιοχή μαζών αντιστοιχούν στον θόρυβο του οργάνου.



Σχήμα 7.66: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 1<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου

Στο 3D διάγραμμα (σχήμα 7.67) παρουσιάζεται το SIM χαρακτηριστικών μαζών από το οποίο φαίνεται η χαμηλή αρχική έκλυση ενώσεων που αντιστοιχούν σε αέρια (CO<sub>2</sub>) και ΠΟΕ (π.χ. μάζα 91). Οι ΠΟΕ στην συγκεκριμένη μέτρηση (πρώτη μέρα) αφορούν κυρίως σε αιθέρια έλαια και χυμούς των οικιακών απορριμμάτων κουζίνας.



Σχήμα 7.67: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 1η μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου

#### Μέρα 2<sup>η</sup>

Την δεύτερη ημέρα παρατηρείται σημαντική μείωση των ΠΟΕ που προέρχονται από εξάτμιση όπως φαίνεται στα γραφήματα contour και 3D που ακολουθούν (Σχήματα 7.68 – 7.70).



Σχήμα 7.68: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 2<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.69: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 2<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.70: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 2η μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου

Στα contour διαγράμματα της δεύτερης μέρας ο χρόνος παλμικής δειγματοληψίας παραμένει ο ίδιος αλλά ο χρόνος μη δειγματοληψίας μεγαλώνει. Τα μοτίβα όλων των χαρακτηριστικών μαζών, ιδιαίτερα της περιοχής των αερίων (m/z:4-49), παραμένουν τα ίδια.

Στην συνέχεια παρατίθενται αντίστοιχα γραφήματα contour και 3D για ενδεικτικές ημέρες του πρώτου κύκλου μετρήσεων (4<sup>n</sup>, 5<sup>n</sup>, 6<sup>n</sup>, 11<sup>n</sup>, 13<sup>n</sup>) (Σχήματα 7.71 – 7.86). Την 4<sup>n</sup> ημέρα παρατηρείται μια σημαντική αύξηση αερίων και ΠΟΕ όπως φαίνεται από τα σχετικά διαγράμματα (Σχήματα 7.71 – 7.73).

Επισημαίνεται ότι από την παρακολούθηση των μαζών στο SIM, οι ΠΟΕ που εκλύονται στην διάρκεια των 15 ημερών του πρώτου πειραματικού κύκλου αυξάνονται μέχρι την 4<sup>η</sup>/5<sup>η</sup> ημέρα, στην συνέχεια μειώνονται μέχρι την 8<sup>η</sup> ημέρα και ακολούθως αυξάνονται μέχρι την 11<sup>η</sup> για να μειωθούν και πάλι μέχρι την 14<sup>η</sup> ημέρα.

#### Μέρα 4<sup>η</sup>



Σχήμα 7.71: Διάγραμμα contour (m/z:4-49), 4<sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.72: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 4<sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.73: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 4η μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου

Στο σχήμα 7.71 (m/z:4-49) παρατηρείται έντονη παρουσία στις μάζες 18,28,32 και κατά την διάρκεια μη δειγματοληψίας (idle time). Είναι ενδεικτική της εισροής αέρα από χαλαρές συνδέσεις. Ιδιαίτερα η μάζα 18 (H<sub>2</sub>O) συνδέεται με την εισροή υγρασίας στο σύστημα από τον αντιδραστήρα όπου βρίσκεται σε πολύ αυξημένα επίπεδα. Η υγρασία αυτή παραμένει και εκλύεται και μετά την διακοπή της φάσης δειγματοληψίας.

Στο contour της περιοχής μαζών m/z:50-220 (σχήμα 7.72) παρατηρούνται οι σειρές μαζών 51/52/53, 67/68, 77/78/79, 91/92/93/94, 105/106/107, 121, 136 σε κάθε κύκλο μετρήσεων. Οι μάζες αυτές είναι χαρακτηριστικές τερπενίων και τερπενοειδών. Οι λευκές περιοχές του contour αποδίδονται σε μηδενικές τιμές μαζών. Τόσο στο contour αυτό όσο και στα προηγούμενα η μιας κατεύθυνσης «ουρά» (tailing) είναι ενδεικτική του χρόνου απόκρισης του ανιχνευτή. Οι μετρήσεις της 4<sup>ης</sup> μέρας αντιστοιχούν στην πρώτη φάση της κομποστοποίησης.

#### Μέρα 5<sup>η</sup>



Σχήμα 7.74: Διάγραμμα contour (m/z:4-49), 5<sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.75: Διάγραμμα contour (m/z:50-220), 5<sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.76: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 5η μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου

Η εικόνα των μετρήσεων της 5<sup>ης</sup> μέρας (Σχήματα 7.74 – 7.76) είναι περίπου ίδια με αυτή της 4<sup>ης</sup> μέρας, ήτοι έκλυση τερπενίων και τερπενοειδών. Οι μετρήσεις αυτές καθώς και οι μετρήσεις της 4<sup>ης</sup> και 6<sup>ης</sup> μέρας αντιστοιχούν στην πρώτη φάση της κομποστοποίησης που είχε μέγιστη θερμοκρασία 43°C (σχήμα 7.3).

#### Μέρα 6<sup>η</sup>



Σχήμα 7.77: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 6<sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.78: Διάγραμμα contour (m/z:50-220), 6<sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.79: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 6η μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου

Η εικόνα των μετρήσεων της 6<sup>ης</sup> μέρας (Σχήματα 7.77 – 7.79) επιβεβαιώνει ότι έχει προκύψει από άλλες συμπληρωματικές μετρήσεις (μετρήσεις αισθητήρων, θερμοκρασίας) ήτοι: μία σταθερή, μη επιταχυνόμενη φάση κομποστοποίησης (πρώτη φάση). Σημειώνεται ότι οι μετρήσεις 4<sup>ης</sup>, 5<sup>ης</sup> και 6<sup>ης</sup> μέρας που αντιστοιχούν στην πρώτη φάση της διεργασίας παρουσιάζουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub>.

#### Μέρα 11<sup>η</sup>



Σχήμα 7.80: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 11<sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.81: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 11<sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.82: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 11η μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου

Η γενική εικόνα των μετρήσεων της 11<sup>ης</sup> (Σχήματα 7.80 – 7.82) και 13<sup>ης</sup> ημέρας (Σχήματα 7.83 - 7.86) οδηγεί στο συμπέρασμα μιας έντονης παρουσίας υγρασίας και αέρα στο σύστημα ενώ οι ΠΟΕ δείχνουν, συγκριτικά με την 4<sup>η</sup>, 5<sup>η</sup> και 6<sup>η</sup> ημέρα, μειούμενες. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να επιβεβαιωθεί και από τις μετρήσεις ΠΟΕ με τον αναλυτή Delta 1600 (σχήμα 7.10).

Σημειώνεται ότι οι μετρήσεις  $11^{\eta\varsigma}$  και  $13^{\eta\varsigma}$  ημέρας αντιστοιχούν στην τρίτη φάση της κομποστοποίησης (σχήμα 7.3) η οποία παρουσίασε μέγιστη θερμοκρασία 60°C. Στις συγκεκριμένες ημέρες οι θερμοκρασίες ήταν στην περιοχή των 50°C. Στην τρίτη φάση κομποστοποίησης η συγκέντρωση CO<sub>2</sub> βαίνει μειούμενη καθώς και η συγκέντρωση των ΠΟΕ (σχήμα 7.6 και σχήμα 7.10 αντιστοίχως).

Η ταυτόχρονη έκλυση των μαζών του σχήματος 7.86 είναι αποτέλεσμα του είδους της γραμμής μεταφοράς (μη χρωματογραφική στήλη) αλλά και του γεγονότος ότι οι μάζες φαίνεται να έχουν κοινή πηγή παραγωγής.

#### Μέρα 13<sup>η</sup>



Σχήμα 7.84: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 13<sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.83: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 13<sup>η</sup> ημέρα πρώτου πειραματικού κύκλου



60000 50000 68 40000 79 -91 30000 -93 -107 119 20000 121 -136 10000 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 1011121314151617181920212223242526272829303132333435363738394041 Time (\*670ms)

Σχήμα 7.85: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 13η μέρα του πρώτου πειραματικού κύκλου

Σχήμα 7.86: Επιλεγμένες μάζες ιόντων (SIM) σε θερμοκρασία στήλης 220 °C (13<sup>η</sup> μέρα πρώτου πειραματικού κύκλου, αρχείο NEW SIM VOCS 23 06\_13 05 ) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)

# 7.2.2.4 Σύνδεση φασματοσκοπικών δεδομένων με διεργασίες πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης

Σε γενικές γραμμές φαίνεται ότι το προφίλ της κομποστοποίησης μπορεί να το παρακολουθήσει η μάζα 44 (CO<sub>2</sub>). Οι μάζες 28, 32 και 17, 18 (δηλαδή N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O αντιστοίχως) δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε παρακολούθηση και έλεγχο διεργασιών διότι,

(α) φθάνουν ταχύτατα στο ανώτατο μετρητικό όριο του φασματόμετρου μάζας και,

(β) για τιμές αφθονίας μαζών εντός κλίμακας του οργάνου οι μάζες 28, 32, 17, 18 στα μοναδιαίας διαχωριστικής ικανότητας φασματόμετρα μάζας δεν είναι αντιπροσωπευτικές του αέρα (οξυγόνο) και νερού.

Αυτό βέβαια είναι δυνατό με χρήση φασματόμετρου μάζας μαγνητικού διαχωρισμού ή χρόνου πτήσεως. Η μάζα 40 είναι πολύ χαρακτηριστική της παροχής αέρα και επομένως συνδέεται με τον έλεγχο της κομποστοποίησης. Οι διακυμάνσεις στην μάζα αυτή μπορούν να συνδεθούν με δυσλειτουργίες του συστήματος παροχής αέρα. Η μεγάλη σταθερότητα της μάζας 40 εντός της ημέρας είναι χαρακτηριστική της δυνατότητας μέσω της συγκεκριμένης μάζας να παρακολουθείται η ομαλή παροχή αέρα. Μικρομεταβολές της παροχής αέρα που οφείλονται στον συμπιεστή αποτυπώνονται στην κυματική μορφή του προφίλ της μάζας 40.

Οι υπόλοιπες μάζες που αντιστοιχούν στις ΠΟΕ μπορούν να συνδεθούν με τα στάδια της κομποστοποίησης ή την μεταβολή της δραστικότητας των μικροβιακών διεργασιών. Οι μάζες 136 & 68, 91, 74 μπορούν να χρησιμοποιηθούν προς παρακολούθηση της παραγωγής (είτε έκλυσης) τερπενίων/τερπενοειδών, αρωματικών και εστέρων αντιστοίχως.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται επιλεγμένα χαρακτηριστικά διαγράμματα της διακύμανσης της μάζας 40 (παροχή αέρα)(Σχήμα 7.87) και της μάζας 91 (αρωματικές ενώσεις)(Σχήμα 7.88), εντός της ίδιας ημέρας και μεταξύ ημερών του πρώτου πειραματικού κύκλου. Επισημαίνεται ότι οι ημέρες 4<sup>n</sup>, 5<sup>n</sup> και 6<sup>n</sup> αντιστοιχούν στην πρώτη φάση της κομποστοποίησης ενώ η 11<sup>n</sup> και 13<sup>n</sup> στην τρίτη φάση της διεργασίας. Παρατηρείται μια περιοδική διακύμανση που συσχετίζεται κατ΄αρχήν με τους κύκλους της αυξομείωσης της πίεσης του συμπιεστή. Είναι χαρακτηριστική η σταθερότητα της αφθονίας εντός της ημέρας σε κάθε περίπτωση (real time measurements). Παρατηρείται σημαντική μεταβολή της αφθονίας της μάζας 91 (εκλυόμενες ΠΟΕ) μεταξύ της 1<sup>ης</sup> και της 3<sup>ης</sup> φάσης της κομποστοποίησης.

#### 7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 7.87: Διακύμανση της μάζας 40 (παροχή αέρα) εντός της ίδιας ημέρας και μεταξύ ημερών στον πρώτο πειραματικό κύκλο

#### 7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 7.88: Διακύμανση της μάζας 91 (αρωματικές ενώσεις) εντός της ίδιας ημέρας και μεταξύ ημερών στον πρώτο πειραματικό κύκλο

#### 7.2.3 Συμπεράσματα πρώτου πειραματικού κύκλου

Τα συμπεράσματα του πρώτου πειραματικού κύκλου συνοψίζονται στα εξής:

- Το σύστημα εργαστηριακό πρότυπο PS/MS πιλοτικός αντιδραστήρας κομποστοποίησης λειτούργησε πολύ ικανοποιητικά συνεχώς και φαίνεται ότι χαρακτηριστικά στάδια της κομποστοποίησης επιβεβαιώθηκαν (ψυχρόφιλο, μεσόφιλο, θερμόφιλο στάδιο).
- 2. Οι βασικές κατηγορίες πτητικών οργανικών ενώσεων του προπαρασκευαστικού κύκλου, τερπένια/τερπενοειδή, εστέρες, κετόνες, αλκάνια και σουλφίδια επιβεβαιώθηκαν συσχετιζόμενα με τις ακόλουθες μάζες αντίστοιχα: 136, 74, 58, 43/57/71, 94. Επιπλέον δοκιμάστηκαν οι μάζες 59, 60, 78, 91, 105, 138. Όλες αυτές οι μάζες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μετρήσεις πραγματικού χρόνου.
- Τα αέρια H<sub>2</sub>0, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub> συσχετίζονται με τις μάζες 17/18, 28, 32, 40, 44 αντιστοίχως.
   Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παρακολούθηση έκλυσης/παρουσίας H<sub>2</sub>O, κατανάλωσης αέρα ή οξυγόνου, παροχής αέρα και εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα.
- 4. Επιβεβαιώνεται η δυνατότητα χρήσης των μαζών που περιγράφονται παραπάνω (συμπεράσματα 2 και 3) για την παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο των διαφόρων σταδίων της κομποστοποίησης καθώς και για τον έλεγχο του εάν η διεργασία διεξάγεται σε αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες.
- 5. Η απόδοση και επίδοση του εργαστηριακού προτύπου ήταν ικανοποιητική με συγκεκριμένες αδυναμίες: εισροή αέρα ή υγρασίας κατά διαστήματα, σημαντικές καταναλώσεις He, έλλειψη παραγωγής αποτελεσμάτων με χρήσιμα γραφικά, αδυναμία στον ακριβή έλεγχο ροών στο παλμικό σύστημα δειγματοληψίας.

# 7.3 ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ: Μετρήσεις πραγματικού χρόνου (real time) με το εργαστηριακό πρότυπο Παλμικής Δειγματοληψίας / Αέριας Χρωματογραφίας/ Φασματομετρίας Μάζας (PS/GC/MS)

#### 7.3.1 Σκοπός - Υλικά - Όργανα - Μεθοδολογία

#### Σκοπός

Οι σκοποί του δεύτερου πειραματικού κύκλου είναι οι εξής:

α) Η επανάληψη των διαδικασιών και της πειραματικής λειτουργίας του αντιδραστήρα.

β) Η σύνδεση μαζών με στάδια της κομποστοποίησης ή με μη ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα.

γ) Η μελέτη των επιδόσεων και της απόδοσης της παλμικής δειγματοληψίας όταν συνδεθεί με το φασματόμετρο μάζας μέσω μίας χρωματογραφικής στήλης (PS/GC/MS).

#### Υλικά

Στον πιλοτικό αντιδραστήρα κομποστοποίησης χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα από αντιπροσωπευτικά απορρίμματα κουζίνας (λαχανικά, φρούτα, ψωμί, χαρτί) με την παρακάτω σύνθεση (Πίνακας 7.8).

ΕΙΔΟΣ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΣΕ ΚΙΛΑ
ΜΑΡΟΥΛΙΑ	2,0
ΑΓΓΟΥΡΙΑ	2,5
ΝΤΟΜΑΤΕΣ	1,0
ПОРТОКАЛІА	1,6
ΛΕΜΟΝΙΑ	1,6
МНЛА	0,9
ΨΩΜΙ	3,0
ΠΑΤΑΤΕΣ	1,5
ΧΑΡΤΙ ΚΟΥΖΙΝΑΣ	0,4
ΣΥΝΟΛΟ	14,5

Πίνακας 7.8: Σύνθεση υποστρώματος οικιακών απορριμμάτων κουζίνας δεύτερου πειραματικού κύκλου

#### Όργανα

Για την εκτέλεση των πειραμάτων έγινε χρήση των παρακάτω οργάνων:

- Το παλμικό σύστημα δειγματοληψίας και εισαγωγής στο φασματόμετρο μάζας
- Το εμπορικό φασματόμετρο μάζας Agilent 5975C VLMSD (with Triple Axis Detector)
- Τριχοειδής στήλη με πληρωτικό υλικό (stationary phase DB-624UI, film thickness 1,00 μm) μήκους 2,1 m και εσωτερικής διαμέτρου 0,18 mm (Agilent J&W GC columns)
- Ο πιλοτικός αντιδραστήρας κομποστοποίησης με όλο τον εξοπλισμό του.

#### Μεθοδολογία

Η μεθοδολογία των πειραματικών μετρήσεων του δεύτερου κύκλου (διάρκειας 13 ημερών, θερινή περίοδος) περιλαμβάνει τα εξής:

- III. Γίνεται εκκίνηση του φασματόμετρου μάζας (Agilent 5975C VLMSD). Οι παράμετροι λειτουργίας του φασματόμετρου μάζας περιγράφονται στην συνέχεια:
  - Δύο διαδικασίες σάρωσης (Full scan SIM)
  - Οι χρόνοι μέτρησης με το ΦΜ κυμαίνονταν από 10 min 90 min.
  - Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής: Voltage E.M. από 1823V έως 2023 V
  - Παράμετροι σάρωσης: Low mass 4, High mass 250
  - Threshold: 150
  - Η πηγή του ΦΜ θερμαινόταν στους 230 °C (max 250 °C) και το τετράπολο στους 150°C (max 280 °C)
  - Η πηγή ιόντων είχε δυναμικό ιονισμού 70 eV
  - Παρακολούθηση επιλεγμένων μαζών ανά ένωση ή κατηγορία ενώσεων [SIM: 68(λεμονένιο), 74(εστέρες), 91(αρωματικοί Η/C), 93(τερπενοειδή), 107, 121(φαινόλες), 136(τερπένια), 138 (φουράνια, λιγνίνη)]
  - IV. Φορτώνεται ο αντιδραστήρας κομποστοποίησης με το υπόστρωμα και κλείνει αεροστεγώς, συνδέονται το σύστημα παλμικής δειγματοληψίας και ο εξοπλισμός του αντιδραστήρα. Ακολούθως τίθενται σε λειτουργία ο αντιδραστήρας και τα υποστηρικτικά του εξαρτήματα. Ρυθμίζονται οι θερμοκρασίες του συστήματος παλμικής δειγματοληψίας: θερμοκρασίες PS interface και γραμμής μεταφοράς στους 180°C. Ρυθμίζονται οι ροές στα port A και B ως εξής:
    - φάση δειγματοληψίας: port A 60 ml/min και port B 40 ml/min (100 ml/min η συνολική ροή δείγματος από αντιδραστήρα)
    - φάση μη δειγματοληψίας: port A 120 ml/min και port B 20 ml/min (ροή He)

Ρυθμίζεται η πίεση του φέροντος αερίου He (2 bar).

Στην συνέχεια δίνονται πιο αναλυτικά οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν στον πίνακα 7.9.

Πίνακας 7.9: Διαδικασίες πειραματικών μετρήσεων δεύτερου πειραματικού κύκλου

#### Διαδικασίες δεύτερου πειραματικού κύκλου

### Διαδικασία έναρξης

- Έναρξη λειτουργίας αισθητήρων Τ, %RH και αισθητήρων αερίων(O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, LEL),
   αυτόματη λήψη μετρήσεων και καταγραφή ανά 30 min
- Σύνδεση PS/MS, έναρξη λειτουργίας, αυτόματη λήψη μετρήσεων και καταγραφή ανά 1 min
- Μετρήσεις\* αναφοράς (για 2h) με κλειστό, στεγανό, κενό αντιδραστήρα
- Φόρτωση αντιδραστήρα με 14.5 kgs υλικού και στεγανοποίηση
- Έναρξη λειτουργίας απαγωγού συστήματος
- Παροχή αέρα βαθμιαία έως 4 L/min , έλεγχος P
- Ρύθμιση σχετικής υγρασίας αέρα(>70%)
- Μετρήσεις πραγματικού χρόνου\* (για 4 h)
- Αποσύνδεση παροχής αέρα

## Ημερήσιες Διαδικασίες (για δύο εβδομάδες)

- Έλεγχος Ρ, Τ, %RH έλεγχος πίεσης και διαρροών οβίδας He
- Έναρξη παροχής αέρα, ρύθμιση θερμοκρασίας, υγρασίας και παροχής αέρα
- Μετρήσεις\* πραγματικού χρόνου για τουλάχιστον 4 ώρες
- Μέτρηση ΡΗ στραγγισμάτων και ογκομέτρηση
- Τερματισμός θέρμανσης Αποσύνδεση παροχής αέρα

\*Μετρήσεις: Τ, %RH,P, VOCs,O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>,PH

#### Διαδικασία Τερματισμού

- Ποιοτικός έλεγχος τελικού προϊόντος
- Απόρριψη τελικού προϊόντος με συνθήκες υγιεινής και ασφάλειας

Το πρωτόκολλο των πειραματικών μετρήσεων περιλαμβάνει τις εξής μετρήσεις (Πίνακας 7.10):

Μέτρηση	
Θερμοκρασίας	<ul> <li>Υποστρώματος</li> <li>Υπερκείμενου αέρα (headspace)</li> </ul>
Σχετικής Υγρασίας	<ul> <li>Υπερκείμενου αέρα</li> </ul>
Πίεσης	• Αντιδραστήρα
ПОЕ (VOCs )	<ul> <li>Υπερκείμενου αέρα</li> </ul>
Αέρια : O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , LEL	<ul> <li>Υπερκείμενου αέρα</li> </ul>
РН	<ul> <li>Στραγγισμάτων</li> </ul>

Πίνακας 7.10: Πρωτόκολλο πειραματικών μετρήσεων δεύτερου κύκλου

#### 7.3.2 Αποτελέσματα

#### 7.3.2.1 Διεργασίες και ταυτότητα πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης

#### Α) Διακύμανση θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας

Στον δεύτερο πειραματικό κύκλο παρατηρείται κοινή θερμοκρασιακή συμπεριφορά του υπερκείμενου αέρα και της μάζας του υποστρώματος (Σχήμα 7.89).



Σχήμα 7.89: Θερμοκρασία του υπερκείμενου αέρα (T3) και της μάζας του υποστρώματος (T2) ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου

Εντοπίζονται τρεις βασικές φάσεις της θερμοκρασίας του υποστρώματος: μια φάση έξι ημερών με μέγιστη τιμή 42°C, μια δεύτερη φάση από την 7<sup>η</sup> μέχρι την 11<sup>η</sup> μέρα με μέγιστη τιμή 38°C και μια τρίτη φάση με μέγιστη τιμή 50°C. Η αύξηση της θερμοκρασίας μετά την 10<sup>η</sup> μέρα συνδυάζεται με έναρξη θέρμανσης του εισερχόμενου αέρα. Η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία της υποκείμενης αέριας φάσης (στον πυθμένα του αντιδραστήρα) δεν καταγράφηκαν λόγω βλάβης του αντίστοιχου καταγραφικού.

Η σχετική υγρασία του υπερκείμενου αέρα (Σχήμα 7.90) καταγράφηκε μέχρι την 5<sup>η</sup> μέρα λόγω βλάβης του καταγραφικού στην συνέχεια.



Σχήμα 7.90: Σχετική υγρασία (RH3%) του υπερκείμενου αέρα ανά ημέρα του δεύτερου κύκλου

Στο σχήμα 7.91 παρουσιάζεται η θερμοκρασία του περιβάλλοντος του αντιδραστήρα κομποστοποίησης η οποία είχε μικρή διακύμανση και μέση τιμή 28 °C στην διάρκεια των 13 ημερών.



Σχήμα 7.91: Θερμοκρασία περιβάλλοντος (T2 outside) ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου

#### B) Εκλυόμενα αέρια

Η παρατήρηση της έκλυσης των αερίων οδηγεί στο συμπέρασμα μιας κύριας φάσης μεταξύ 1<sup>ης</sup> και 6<sup>ης</sup> ημέρας στην οποία παράγεται CO<sub>2</sub> (Σχήμα 7.92) και μειώνεται το O<sub>2</sub> (Σχήμα 7.93). Δεν υπάρχει σαφής δεύτερη και τρίτη φάση παρότι αυτό το φαινόμενο παρατηρείται στο αντίστοιχο διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας του υποστρώματος.



Σχήμα 7.92: Συγκέντρωση CO2 ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.93: Συγκέντρωση O2 ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.94: Συγκέντρωση CO ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου

Συμπερασματικά, η διεργασία είναι σχεδόν ισοθερμοκρασιακή (κατά μέσο όρο 39°C) με εξαίρεση τις πρώτες δύο και τις τελευταίες δύο ημέρες στις οποίες παρουσιάζει χαμηλότερη και υψηλότερη θερμοκρασία αντίστοιχα. Υπάρχει μια κύρια φάση (39°C) της διεργασίας στην οποία παράγονται υψηλές ποσότητες CO<sub>2</sub> και CO (Σχήμα 7.94) με ταυτόχρονη μείωση του O<sub>2</sub>. Στις τελευταίες δύο ημέρες των μετρήσεων υπάρχουν έντονες αυξομειώσεις της θερμοκρασίας του υποστρώματος, σε ένα εύρος μεταξύ 30 και 50 °C, εξαιτίας της έναρξης θέρμανσης του εισερχόμενου αέρα οι οποίες όμως δεν συνοδεύονται από αντίστοιχες αυξομειώσεις στην έκλυση των εν λόγω αερίων.

Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα συγκέντρωσης των  $H_2S$ ,  $NH_3$  και LEL όπως καταγράφηκαν με τους αισθητήρες RAE (Σχήμα 7.95).



Σχήμα 7.95: Οι συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>S(ppm), NH<sub>3</sub>(ppm), LEL(Lower Explosive Limit, %) ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου Τα παραπάνω αποτελέσματα σε ότι αφορά τις εκλύσεις CO, CO₂ επιβεβαιώνονται και από μετρήσεις που έγιναν με ένα εφεδρικό αναλυτή (Delta 1600) ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για λόγους διασταύρωσης των αποτελεσμάτων (Σχήμα 7.96).



Σχήμα 7.96: Οι συγκεντρώσεις των CO και CO<sub>2</sub> ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου με χρήση του αναλυτή Delta 1600

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 7.97) παρατίθενται αποτελέσματα μετρήσεων συγκέντρωσης των ολικών υδρογονανθράκων (HC) ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου με χρήση του αναλυτή Delta 1600.



Σχήμα 7.97: Η συγκέντρωση των ολικών υδρογονανθράκων (HC) ανά ημέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου με χρήση του αναλυτή Delta 1600

Επίσης, να σημειωθεί ότι τα πρώτα στραγγίσματα από τον αντιδραστήρα κομποστοποίησης ελήφθησαν την 4<sup>η</sup> μέρα και είχαν PH=4.

#### 7.3.2.2 Αξιοπιστία Μεθόδου

#### Α) Αξιοπιστία φασματόμετρου μάζας

Εξετάζεται η σταθερότητα κατά σειρά της πηγής ιόντων, του αναλυτή μαζών/τετραπόλου, του ανιχνευτή/ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή, του κενού/σύστημα αντλιών.

Η ποιότητα της πηγής παρακολουθείται με τα διαγράμματα EMISSION current, ENERGY, REPELLER, ION FOCUS, ENTRANCE-LE voltage συναρτήσει του χρόνου (Σχήματα 7.98 – 7.100).



Σχήμα 7.98: EMISSION (mA) ανά ημέρα στην διάρκεια του δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.99: ENERGY (eV) ανά ημέρα στην διάρκεια του δεύτερου πειραματικού κύκλου


Σχήμα 7.100: REPELLER, ION FOCUS, ENTRANCE-LE (V) ανά ημέρα στην διάρκεια του δεύτερου πειραματικού κύκλου

Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι κατά την διάρκεια των μετρήσεων του δεύτερου κύκλου η ποιότητα της πηγής παρέμεινε σταθερή.

Η σταθερότητα του αναλυτή μαζών ελέγχεται από την διαχωριστική ικανότητα στο μισό της κορυφής μαζών (Pw50 για την μάζα 69 με τιμή σταθερή και ίση με 0,60).

Στην συνέχεια δίνονται τα διαγράμματα EMV (Σχήμα 7.101) και HiVac (Σχήμα 7.102) συναρτήσει του χρόνου.







Σχήμα 7.102: High Vacuum του ΦΜ ανά ημέρα στην διάρκεια του δεύτερου πειραματικού κύκλου

Η αξιοπιστία του συστήματος αξιολογείται και με βάση την στεγανότητα του συστήματος σε σχέση με την είσοδο αέρα και νερού (air/water check: N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>0). Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα αυτών των παραμέτρων συναρτήσει του χρόνου (Σχήματα 7.103 και 7.104).



Σχήμα 7.103: N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> % ανά ημέρα στην διάρκεια του δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.104: N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>0 % ανά ημέρα στην διάρκεια του δεύτερου πειραματικού κύκλου

Σε όλη την διάρκεια των μετρήσεων το δυναμικό ιονισμού των ηλεκτρονίων παρέμεινε σταθερό στην περιοχή των 70 eV. Ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής κυμάνθηκε από 1353V έως 2023V (Resulting EM Voltage) παρουσιάζοντας μια συνεχή αύξηση EMV.

Παρατηρήθηκε μια σταθερή συμπεριφορά της πηγής ιονισμού από την οποία προέκυψε επαναλήψιμος ιονισμός. Επομένως, οι διαφορές που σημειώθηκαν στις αφθονίες των μαζών απεικονίζουν διαφορές εκτός φασματόμετρου μάζας δηλαδή διαφορές που οφείλονται στην διεργασία.

Σημειώνεται ότι η πηγή ιονισμού σε συνθήκες συνεχούς λειτουργίας (24X7) του φασματόμετρου μάζας συμπεριφέρεται σταθερά για 1,5 μήνες χωρίς bakeout . Ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής παρουσίασε μια επιδείνωση στο ίδιο χρονικό διάστημα. Συνεπώς δεν χρειάστηκε να αλλαχθεί filament (στην πηγή ιονισμού) αλλά θα χρειαζόταν να αλλαχθεί ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής.

# B) Αξιοπιστία αναλυτικής μεθόδου

Στην συνέχεια δίνονται αναλυτικά αποτελέσματα μετρήσεων από τρεις ενδεικτικές μέρες (1<sup>η</sup>, 4<sup>η</sup> και 13<sup>η</sup>) του δεύτερου πειραματικού κύκλου.

# Μέρα 1<sup>η</sup>

Αρχείο μέτρησης: BACKGROUND AFTER LOADING 07 07 16 10

# <u>Φασματόμετρο μάζας</u>

- τύπος φασματόμετρου μάζας: Agilent 5975C in dual mode (FULL SCAN/SIM)
- θερμοκρασία πηγής ιονισμού: 230 °C
- θερμοκρασία τετραπόλου: 150 °C
- δυναμικό ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (SEM): 1412 V
- διάρκεια μέτρησης: 90 min
- ώρα έναρξης: 16:10
- διάρκεια πλήρους σάρωσης (FULL SCAN): 163ms
- χρόνος που διατίθεται για την μέτρηση μιας μάζας κατά την πλήρη σάρωση: (163ms/245) = 0.66ms
- διάρκεια σάρωσης SIM: 8\*60ms = 480ms (όπου, αριθμός μαζών SIM=8 και DWELL time=60ms)
- ο λόγος του χρόνου που διατίθεται σε μια μάζα στην σάρωση SIM (DWELL time) προς τον χρόνο που διατίθεται σε μια μάζα στην πλήρη σάρωση (FULL SCAN): 60ms/0.66ms = 90.90
- χρόνος αποκατάστασης των ηλεκτρονικών μεταξύ SIM και FULL σάρωσης: 27ms
- χρονική διάρκεια από έναρξη SIM σάρωσης σε έναρξη πλήρους σάρωσης: 507ms
- χρόνος μεταξύ δύο διαδοχικών σαρώσεων SIM (και μεταξύ δύο διαδοχικών πλήρων σαρώσεων): 670msec
- συνολικός αριθμός σαρώσεων: (πλήρης σάρωση: 8061, σάρωση SIM: 8061)
- ο λόγος της αφθονίας μιας μάζας SIM προς την αντίστοιχη τιμή αφθονίας της ίδιας μάζας στην πλήρη σάρωση κυμαινόταν στην περιοχή 0.7 - 1.5
- έναρξη δειγματοληψίας (στο σύστημα παλμικής δειγματοληψίας PS) περίπου δέκα λεπτά μετά την έναρξη «τρεξίματος» της μεθόδου στο φασματόμετρο μάζας
- πλάτος βάσης σήματος ανά μάζα στην σάρωση SIM : 10-12 sec
- αφθονία μάζας 68 στο 'background' σε φάση μη δειγματοληψίας στην περιοχή : 1500-2000
- τιμές αφθονίας μαζών κατά την βαθμονόμηση του οργάνου: μάζα 69 454912, μάζα 219 406912, μάζα502 – 38344
- υψηλότερη τιμή αφθονίας της μάζας 40: 3500000
- άνω όριο μέτρησης της αφθονίας της μάζας 28: 8388096
- άνω όριο μέτρησης της αφθονίας της μάζας 32: 8388096

#### <u>Σύστημα παλμικής δειγματοληψίας</u>

- χρόνος δειγματοληψίας: 1 sec
- χρόνος μη δειγματοληψίας: 55 sec
- Tinterface = 180°C
- Ρυθμός ροής δείγματος από τον αντιδραστήρα = 100mL/min

## Τριχοειδής χρωματογραφική στήλη

- θερμοκρασία στήλης (transfer line) : 180°C
- χρόνος μεταξύ κορυφής αερίων και κορυφής ΠΟΕ: 2.01-2.68 sec

Στην συνέχεια δίνονται χαρακτηριστικά διαγράμματα ενδεικτικών μαζών για την 1<sup>η</sup> μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (Σχήματα 7.105 – 7.118).



Σχήμα 7.105: Σταθερότητα της αφθονίας της μάζας 40 στην διάρκεια της μέτρησης (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.106: Αφθονία μάζας 40, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου ) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.107: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 68 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.108: Αφθονία μάζας 68, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.109: Ενδεικτικό background της μάζας 68 (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.110: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 74 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.111: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 91 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.112: Αφθονία μάζας 91, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.113: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 93 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.114: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 107 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.115: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 121 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.116: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 136 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.117: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 138 ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.118: Μεταβολή της αφθονίας για αέρια και ΠΟΕ ανά παλμό δειγματοληψίας (1<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)

## Μέρα 4<sup>η</sup>

#### Αρχείο μέτρησης: WASTE 2 10 07 14 16

## <u>Φασματόμετρο μάζας</u>

- τύπος φασματόμετρου μάζας: Agilent 5975C in dual mode (FULL SCAN/SIM)
- θερμοκρασία πηγής ιονισμού: 230 °C
- θερμοκρασία τετραπόλου: 150  $^{\circ}$ C
- δυναμικό ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (SEM): 1459 V
- διάρκεια μέτρησης: 102 min
- ώρα έναρξης: 14:16
- διάρκεια πλήρους σάρωσης (FULL SCAN): 163ms
- χρόνος που διατίθεται για την μέτρηση μιας μάζας κατά την πλήρη σάρωση: (163ms/245) = 0.66ms
- διάρκεια σάρωσης SIM: 8\*60ms = 480ms (όπου, αριθμός μαζών SIM=8 και DWELL time=60ms)
- ο λόγος του χρόνου που διατίθεται σε μια μάζα στην σάρωση SIM (DWELL time) προς τον χρόνο που διατίθεται σε μια μάζα στην πλήρη σάρωση (FULL SCAN): 60ms/0.66ms = 90.90
- χρόνος αποκατάστασης των ηλεκτρονικών μεταξύ SIM και FULL σάρωσης: 27ms
- χρονική διάρκεια από έναρξη SIM σάρωσης σε έναρξη πλήρους σάρωσης: 507ms
- χρόνος μεταξύ δύο διαδοχικών σαρώσεων SIM (και μεταξύ δύο διαδοχικών πλήρων σαρώσεων): 670msec
- συνολικός αριθμός σαρώσεων: (πλήρης σάρωση: 9163, σάρωση SIM: 9136)
- ο λόγος της αφθονίας μιας μάζας SIM προς την αντίστοιχη τιμή αφθονίας της ίδιας μάζας στην πλήρη σάρωση κυμαινόταν στην περιοχή 0.9 - 1.4
- έναρξη δειγματοληψίας (στο σύστημα παλμικής δειγματοληψίας PS) περίπου πέντε λεπτά μετά την έναρξη «τρεξίματος» της μεθόδου στο φασματόμετρο μάζας
- πλάτος βάσης σήματος ανά μάζα στην σάρωση SIM περίπου 11 sec
- αφθονία μάζας 68 στο 'background' σε φάση μη δειγματοληψίας στην περιοχή : 1500-2000
- τιμές αφθονίας μαζών κατά την βαθμονόμηση του οργάνου: μάζα 69 389248, μάζα 219 341440, μάζα502 – 29616
- υψηλότερη τιμή αφθονίας της μάζας 40: 4000000

## Σύστημα παλμικής δειγματοληψίας

- χρόνος δειγματοληψίας: 1 sec
- χρόνος μη δειγματοληψίας: 95 sec
- Tinterface = 180°C
- Ρυθμός ροής δείγματος από τον αντιδραστήρα = 100mL/min

## Τριχοειδής χρωματογραφική στήλη

- θερμοκρασία στήλης (transfer line) : 180°C
- χρόνος μεταξύ κορυφής αερίων και κορυφής ΠΟΕ: 2.01-2.68 sec

Στην συνέχεια δίνονται χαρακτηριστικά διαγράμματα ενδεικτικών μαζών για την 4<sup>η</sup> μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (Σχήματα 7.119 – 7.132).



Σχήμα 7.119: Σταθερότητα της αφθονίας της μάζας 40 στην διάρκεια της μέτρησης (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.120: Αφθονία μάζας 40, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.121: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 68 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.122: Αφθονία μάζας 68, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.123: Ενδεικτικό background της μάζας 68 (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.124: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 74 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.125: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 91 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.126: Αφθονία μάζας 91, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>n</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.127: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 93 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.128: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 107 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.129: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 136 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.130: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 138 ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>n</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.131: Αφθονία μάζας 138, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.132: Μεταβολή της αφθονίας για αέρια και ΠΟΕ ανά παλμό δειγματοληψίας (4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)

# Μέρα 13<sup>η</sup>

Αρχείο μέτρησης: WASTE 1 180C 19 07 11 00

## <u>Φασματόμετρο μάζας</u>

- τύπος φασματόμετρου μάζας: Agilent 5975C in dual mode (FULL SCAN/SIM)
- θερμοκρασία πηγής ιονισμού: 230 °C
- θερμοκρασία τετραπόλου: 150 °C
- δυναμικό ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (SEM): 1553 V
- διάρκεια μέτρησης: 40 min
- ώρα έναρξης: 11:00
- διάρκεια πλήρους σάρωσης (FULL SCAN): 163ms
- χρόνος που διατίθεται για την μέτρηση μιας μάζας κατά την πλήρη σάρωση: (163ms/245) = 0.66ms
- διάρκεια σάρωσης SIM: 8\*60ms = 480ms (όπου, αριθμός μαζών SIM=8 και DWELL time=60ms)
- ο λόγος του χρόνου που διατίθεται σε μια μάζα στην σάρωση SIM (DWELL time) προς τον χρόνο που διατίθεται σε μια μάζα στην πλήρη σάρωση (FULL SCAN): 60ms/0.66ms = 90.90
- χρόνος αποκατάστασης των ηλεκτρονικών μεταξύ SIM και FULL σάρωσης: 27ms
- χρονική διάρκεια από έναρξη SIM σάρωσης σε έναρξη πλήρους σάρωσης: 507ms
- χρόνος μεταξύ δύο διαδοχικών σαρώσεων SIM (και μεταξύ δύο διαδοχικών πλήρων σαρώσεων): 670msec
- συνολικός αριθμός σαρώσεων: (πλήρης σάρωση: 3545, σάρωση SIM: 3545)
- ο λόγος της αφθονίας μιας μάζας SIM προς την αντίστοιχη τιμή αφθονίας της ίδιας μάζας στην πλήρη σάρωση κυμαινόταν στην περιοχή 0.8 - 1.3
- έναρξη δειγματοληψίας (στο σύστημα παλμικής δειγματοληψίας PS) περίπου 2,5 λεπτά μετά την έναρξη «τρεξίματος» της μεθόδου στο φασματόμετρο μάζας
- πλάτος βάσης σήματος ανά μάζα στην σάρωση SIM περίπου 11 sec
- αφθονία μάζας 68 στο 'background' σε φάση μη δειγματοληψίας στην περιοχή : 1000-2000
- τιμές αφθονίας μαζών κατά την βαθμονόμηση του οργάνου: μάζα 69 355072, μάζα 219 339776, μάζα502 – 31456
- υψηλότερη τιμή αφθονίας της μάζας 40: 3500000

#### Σύστημα παλμικής δειγματοληψίας

- χρόνος δειγματοληψίας: 1 sec
- χρόνος μη δειγματοληψίας: 95 sec
- Tinterface = 180°C
- Ρυθμός ροής δείγματος από τον αντιδραστήρα = 100mL/min

## Τριχοειδής χρωματογραφική στήλη

- θερμοκρασία στήλης (transfer line) : 180°C
- χρόνος μεταξύ κορυφής αερίων και κορυφής ΠΟΕ: 2.01sec

Στην συνέχεια δίνονται χαρακτηριστικά διαγράμματα ενδεικτικών μαζών για την 13<sup>η</sup> μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (Σχήματα 7.133 – 7.144).



Σχήμα 7.133: Σταθερότητα της αφθονίας της μάζας 40 στην διάρκεια της μέτρησης (13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.134: Αφθονία μάζας 40, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 13<sup>n</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.135: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 68 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.136: Αφθονία μάζας 68, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 13<sup>n</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.137: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 74 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.138: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 91 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.139: Αφθονία μάζας 91, λεπτομέρειες (δύο παλμοί δειγματοληψίας, 13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.140: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 107 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>n</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.141: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 121 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.142: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 136 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.143: Μεταβολή της αφθονίας της μάζας 138 ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου)



Σχήμα 7.144: Μεταβολή της αφθονίας για αέρια και ΠΟΕ ανά παλμό δειγματοληψίας (13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου) (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)

Οι γενικές παρατηρήσεις που αφορούν στα διαγράμματα της  $1^{n\varsigma}$ ,  $4^{n\varsigma}$  και  $13^{n\varsigma}$  ημέρας είναι:

α) Σταθερότητα στην αφθονία της μάζας 40, β) Οι διακυμάνσεις των άλλων μαζών που καταγράφονται ενδεχομένως να οφείλονται στα χαμηλά επίπεδα του σήματος, γ) Υπάρχει διαχωρισμός μεταξύ των αερίων και των ΠΟΕ που εκλύονται ο οποίος οφείλεται στην χρήση χρωματογραφικής στήλης ως γραμμής μεταφοράς και στην υψηλή σχετικά θερμοκρασία στήλης (180°C).

# 7.3.2.3 Επιδόσεις μεθόδου (Performance) - Απόδοση μεθόδου (Efficiency)

Λόγω του μεγάλου όγκου μετρήσεων έγινε οπτικοποίηση των δεδομένων με χρήση κατάλληλων γραφικών. Για την οπτικοποίηση των μετρήσεων και ειδικότερα για την δημιουργία διαγραμμάτων *contour* ακολουθήθηκαν οι κανόνες που χρησιμοποιήθηκαν στην επεξεργασία των μετρήσεων του πρώτου πειραματικού κύκλου (αναφέρονται στην υποενότητα 7.2.2.3).

Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν 3D γραφήματα για τις μάζες SIM που παρακολουθούνται στον δεύτερο πειραματικό κύκλο. Οι χαρακτηριστικές μάζες που χρησιμοποιούνται στα 3D γραφήματα περιλαμβάνουν μάζες που αποδίδονται σε διαφορετικές ενώσεις όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 7.11).

Πίνακας 7.11: Μάζες που χρησιμοποιούνται στο SIM (δεύτερου πειραματικού κύκλου) και με ποιές ενώσεις ή κατηγορίες ενώσεων συσχετίζονται

MAZA	ΕΝΩΣΗ ή ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΕΝΩΣΕΩΝ
68	λεμονένιο
74	μεθυλεστέρας οξικού οξέος
91	τερπένια και τερπενοειδή, αλκυλ-αρωματικά
93	τερπενοειδή
107	φαινόλες
121	φαινόλες
136	τερπένια και τερπενοειδή
138	λιγνίνη (methyl guaiacol), φουράνια

Στην συνέχεια παρουσιάζονται αποτελέσματα οπτικοποιημένων μετρήσεων (διαγράμματα contour και διαγράμματα 3D) από ενδεικτικές μέρες του δεύτερου πειραματικού κύκλου(1<sup>n</sup>, 4<sup>n</sup>, 9<sup>n</sup>, 10<sup>n</sup>, 11<sup>n</sup>, 12<sup>n</sup>, 13<sup>n</sup>). Επίσης, ειδικά για τις ημέρες 9<sup>n</sup>, 10<sup>n</sup> και 13<sup>n</sup> παρουσιάζονται ενδεικτικά διαγράμματα χρωματογραφικού διαχωρισμού αερίων και ΠΟΕ.

Επισημαίνεται ότι η ταυτότητα της κομποστοποίησης περιλαμβάνει ένα έντονο κύκλο με μέγιστη θερμοκρασία υποστρώματος 42°C (πρώτη φάση: 1<sup>η</sup>-6<sup>η</sup> ημέρα) που ακολουθείται από δύο διαδοχικούς κύκλους (δεύτερη φάση: 7<sup>η</sup>-11<sup>η</sup> ημέρα με μέγιστη θερμοκρασία 38°C και τρίτη φάση: 11<sup>η</sup>-13<sup>η</sup> ημέρα με μέγιστη θερμοκρασία 50°C).





Σχήμα 7.145: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 1η μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.146: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 1η μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.147: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 1η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου

Στα διαγράμματα της 1<sup>ης</sup> μέρας (Σχήματα 7.146 – 7.147) είναι εμφανής η παρουσία ορισμένων σειρών μαζών όπως: 51/53/55, 65/67/68/69, 77/78/79/80/81, 91/92/93/94, 105/106/107/119/121, 136, 145/146. Αυτές οι σειρές μαζών συσχετίζονται με τερπένια και τερπενοειδή, χαρακτηριστικές ενώσεις που προέρχονται κυρίως από εξάτμιση. Στο διάγραμμα 7.145 εντοπίζονται τα χαρακτηριστικά των μαζών 18,28,32,40 που υπάρχουν τόσο κατά την δειγματοληψία όσο και κατά την διάρκεια μη δειγματοληψίας ενδεικτικό της χαλάρωσης στεγανότητας και της εισροής αέρα (μάζες 28,32,40), της εισροής ή παραμένουσας υγρασίας (μάζα 18) καθώς επίσης και της παρουσίας CO<sub>2</sub> (μάζα 44).





Σχήμα 7.148: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.149: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 4<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.150: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 4η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου

Η 4<sup>η</sup> μέρα (Σχήματα 7.148 – 7.150) ανήκει στην πρώτη φάση της κομποστοποίησης. Παρατηρείται μια αύξηση των χρωματογραφικών κορυφών (Σχήμα 7.149) με μία ασυμμετρία προς τα δεξιά (positive skewness). Η ασυμμετρία αυτή έχει διάφορες πιθανές πηγές: α)αλλαγή από δειγματοληψία σε μη δειγματοληψία μη ταχύτατη, β)εισαγωγή στην χρωματογραφική στήλη χωρίς γρήγορο παλμό, γ)καθυστέρηση στην εξαγωγή από την χρωματογραφική στήλη. Παρατηρείται επίσης χρωματογραφικός διαχωρισμός μεταξύ αερίων και ΠΟΕ (Σχήματα 7.148, 7.149) με θερμοκρασία χρωματογραφικής στήλης 180°C.



# Μέρα 9η

Σχήμα 7.151: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 9<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.152: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 9<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.153: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 9η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου

Στα σχήματα 7.151 και 7.152 φαίνεται ο καλύτερος διαχωρισμός αερίων και ΠΟΕ που γίνεται χρησιμοποιώντας θερμοκρασία χρωματογραφικής στήλης 110°C. Ο διαχωρισμός αυτός βελτιώνεται συνεχώς όσο μειώνεται η θερμοκρασία της στήλης (Σχήματα 7.154 -7.159). Φαίνεται ότι η μείωση της θερμοκρασίας της στήλης (ισοθερμοκρασιακός προγραμματισμός) αυξάνει την διαχωριστική ικανότητα της στήλης με αποτέλεσμα να καταγράφεται η έκλυση διαφορετικών ενώσεων που σε γενικές γραμμές ανήκουν στην κατηγορία των τερπενίων και τερπενοειδών


Σχήμα 7.154: Χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων και ΠΟΕ (180°C), 9η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.155: Χρωματογραφικός διαχωρισμός ΠΟΕ (180°C), διάγραμμα στην περιοχή της γραμμής βάσης, 9η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.156: Χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων και ΠΟΕ (130°C), 9η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.157: Χρωματογραφικός διαχωρισμός ΠΟΕ (130°C), διάγραμμα στην περιοχή της γραμμής βάσης, 9η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.158: Χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων και ΠΟΕ (110°C), 9η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.159: Χρωματογραφικός διαχωρισμός ΠΟΕ (110°C), διάγραμμα στην περιοχή της γραμμής βάσης, 9η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα,κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)

#### Μέρα 10η



Σχήμα 7.160: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 10<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.161: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 10<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.162: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 10η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου

Η 10<sup>η</sup> ημέρα (Σχήματα 7.160 – 7.164) και η 11<sup>η</sup> ημέρα (Σχήματα 7.165 – 7.167) ανήκουν στην δεύτερη (μικρής διάρκειας) φάση κομποστοποίησης. Στο σχήμα 7.160 παρατηρείται η έκλυση μαζών 37,38,39,41,42,43 σε συγκεκριμένο χρόνο ανασχέσεως. Είναι χαρακτηριστικές της παρουσίας ΠΟΕ σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις όπως φαίνεται από το διάγραμμα 7.162. Στον ίδιο χρόνο ανασχέσεως παρατηρούνται στο σχήμα 7.161 οι σειρές μαζών που συνδέονται με τερπένια και τερπενοειδή. Στο σχήμα 7.163 παρουσιάζεται ο χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων και ΠΟΕ στους 90°C (10<sup>η</sup> ημέρα). Στο σχήμα 7.164 παρουσιάζεται ο χρωματογραφικός διαχωρισμός διαχωρισμός των ΠΟΕ στους 90°C (10<sup>η</sup> ημέρα).



Σχήμα 7.163: Χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων και ΠΟΕ (90°C), 10η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.164: Χρωματογραφικός διαχωρισμός ΠΟΕ (90°C), διάγραμμα στην περιοχή της γραμμής βάσης, 10η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)

#### Μέρα 11η



Σχήμα 7.165: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 11<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.166: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 11<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.167: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 11η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου

### Μέρα 12η



Σχήμα 7.168: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 12<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.169: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 12<sup>n</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.170: 3D διάγραμμα χαρακτηριστικών μαζών (SIM) την 12η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου

Η 12<sup>η</sup> ημέρα (Σχήματα 7.168 – 7.170) και 13<sup>η</sup> ημέρα (Σχήματα 7.171 και 7.174) ανήκουν στην τρίτη φάση κομποστοποίησης. Η πιο χαρακτηριστική παρατήρηση για τις μετρήσεις της 13<sup>ης</sup> μέρας είναι οι χρωματογραφικές κορυφές που εντοπίζονται στα σχήματα 7.171 και 7.172 στους παρακάτω χρόνους ανάσχεσης (min): 2.59, 2.84, 3.45, 3.86, 4.17, 4.63, 5.28.

Εξ αυτών στο σχήμα 7.172 η κορυφή με χρόνο ανάσχεσης 2.84 min φαίνεται να προέρχεται από διαφορετική κατηγορία ενώσεων από αυτής των τερπενίων (m/z: 54,56,57,58).

#### Μέρα 13η



Σχήμα 7.171: Διάγραμμα contour (m/z: 4-49), 13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.172: Διάγραμμα contour (m/z: 50-220), 13<sup>η</sup> μέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου



Σχήμα 7.173: Χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων και ΠΟΕ (50°C), 13η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.174: Χρωματογραφικός διαχωρισμός ΠΟΕ (50°C), διάγραμμα στην περιοχή της γραμμής βάσης, 13η μέρα του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)

# 7.3.2.4 Σύνδεση φασματοσκοπικών δεδομένων με διεργασίες πιλοτικού αντιδραστήρα κομποστοποίησης

Η χαμηλή αφθονία των μαζών που αντιστοιχούν σε ΠΟΕ είναι χαρακτηριστική της μείωσης των διεργασιών κομποστοποίησης ένεκα δραστικής μείωσης της υγρασίας και της θερμότητας. Η μεγάλη σταθερότητα της μάζας 40 εντός της ημέρας και μεταξύ ημερών είναι χαρακτηριστική της δυνατότητας μέσω της συγκεκριμένης μάζας να παρακολουθείται η ομαλή παροχή αέρα. Μικρομεταβολές της παροχής αέρα που οφείλονται στον συμπιεστή αποτυπώνονται στην κυματική μορφή του προφίλ της μάζας 40. Η επαναδραστηριοποίηση των μικροβιακών διεργασιών αποτυπώνεται στην μεταβολή της αφθονίας των μαζών που αντιστοιχούν σε ΠΟΕ (π.χ. 68, 74, 91, 136). Παρατηρήθηκε επίσης ότι η έκλυση των ΠΟΕ μπορεί να παρακολουθήσει αξίοπιστα το προφίλ της κομποστοποίησης που στον δεύτερο κύκλο πειραμάτων χαρακτηριζόταν από ένα ευρύ στάδιο.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται επιλεγμένα χαρακτηριστικά διαγράμματα της διακύμανσης της μάζας 40 (παροχή αέρα)(Σχήμα 7.175) και της μάζας 91 (αρωματικές ενώσεις)(Σχήμα 7.176), εντός της ίδιας ημέρας και μεταξύ ημερών του δεύτερου πειραματικού κύκλου.

#### 7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 7.175: Διακύμανση της μάζας 40 (παροχή αέρα) εντός της ίδιας ημέρας και μεταξύ ημερών στον δεύτερο πειραματικό κύκλο



Σχήμα 7.176: Διακύμανση της μάζας 91 (αρωματικές ενώσεις) εντός της ίδιας ημέρας και μεταξύ ημερών στον δεύτερο πειραματικό κύκλο

### 7.3.3 Χρωματογραφικός διαχωρισμός

Στα πλαίσια του δεύτερου πειραματικού κύκλου δοκιμάστηκε ο χρωματογραφικός διαχωρισμός του δείγματος πριν την ταυτοποίηση με το φασματόμετρο μάζας. Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δοκιμής.

Στο σχήμα 7.177 δίνεται χρωματογράφημα στους 180°C στο οποίο παρουσιάζεται μία βασική χρωματογραφική κορυφή κάτω από την οποία συνυπάρχουν αέρια (O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>) και ΠΟΕ (λεμονένιο, αρωματικοί H/C, τερπένια και τερπενοειδή). Ο διαχωρισμός των δύο αυτών ομάδων είναι της τάξης των 2,1 sec. Περισσότερες λεπτομέρειες που αφορούν τις κατηγορίες των ΠΟΕ δίνονται στο επόμενο σχήμα 7.178 (180°C). Διακρίνονται τρεις ομάδες ΠΟΕ.

Η μείωση της θερμοκρασίας της στήλης στους 130°C έχει ως αποτέλεσμα καλύτερο διαχωρισμό και αυτό φαίνεται από την αύξηση του χρόνου έκλυσης των ΠΟΕ σε σχέση με τα αέρια η οποία ανέρχεται στα 8,7 sec. Σημειώνεται η καλή επαναληψιμότητα στον διαχωρισμό μεταξύ των παλμών, δύο από τους οποίους δίνονται στο σχήμα 7.179. Μεγένθυση της περιοχής του χρωματογραφήματος δίνει διακριτές κορυφές που αντιστοιχούν σε ΠΟΕ (Σχήμα 7.180).

Περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας της χρωματογραφικής στήλης (110°C) έχει ως αποτέλεσμα πολύ καλύτερο διαχωρισμό μεταξύ αερίων και ΠΟΕ (χρόνος διαχωρισμού 14 sec) ενώ η επαναληψιμότητα του διαχωρισμού είναι εξαιρετικά ικανοποιητική (Σχήμα 7.181). Λεπτομέρειες του χρωματογραφικού διαχωρισμού των ΠΟΕ στους 110 °C δίνονται σε μεγένθυση στο σχήμα 7.182.

Περαιτέρω βελτίωση του διαχωρισμού αερίων και ΠΟΕ παρατηρείται στους 90 °C (25 sec), στους 60 °C (77 sec) και στους 50 °C (121 sec) (αντιστοίχως στα σχήματα 7.183, 7.185, 7.187). Η βελτίωση αυτή όπως φαίνεται στον πίνακα 7.12 και στο σχήμα 7.189 έχει ένα άνω όριο τα 2 min (121,2sec).

Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις βελτιώνεται σημαντικά ο διαχωρισμός των ΠΟΕ (Σχήματα 7.184, 7.186, 7.188). Χρησιμοποιώντας την SIM τεχνική για παράδειγμα στο χρωματογράφημα των 60 °C, μπορεί κανείς να ταυτοποιήσει συγκεκριμένες ενώσεις (Σχήμα 7.186). Συγκρίνοντας το σχήμα 7.186 (60 °C) με το σχήμα 7.188 (50 °C), στο πρώτο παρατηρείται χρωματογραφική ανάλυση 2 min ενώ στο δεύτερο χρωματογραφική ανάλυση 3,5 min και πολύ καλύτερος διαχωρισμός.



Σχήμα 7.177: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων από ΠΟΕ (180 °C), 9<sup>n</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.178: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός - λεπτομέρειες διαχωρισμού ΠΟΕ (180 °C), 9<sup>n</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.179: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων από ΠΟΕ (130 °C), 9<sup>n</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.180: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός - λεπτομέρειες διαχωρισμού ΠΟΕ (130°C), 9<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.181: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων από ΠΟΕ (110 °C), 9<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.182: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός - λεπτομέρειες διαχωρισμού ΠΟΕ (110 °C), 9<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.183: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων από ΠΟΕ (90 °C), 10<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.184: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός - λεπτομέρειες διαχωρισμού ΠΟΕ (90°C), 10<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.185: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων από ΠΟΕ (60 °C), 13<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)





Σχήμα 7.187: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων από ΠΟΕ (50 °C), 13<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)



Σχήμα 7.188: Ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός - λεπτομέρειες διαχωρισμού ΠΟΕ (50 °C), 13<sup>η</sup> ημέρα δεύτερου πειραματικού κύκλου (ο κατακόρυφος άξονας της αφθονίας παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, κάθε μονάδα του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί σε 670 msec πραγματικού χρόνου)(14 κορυφές εκ των οποίων, κορυφή 12: μάζες 74,91,93,107,121,136,138, κορυφή 14: μάζες 74,91,93,107,121,136)

Θερμοκρασία χρωματογραφικής στήλης (°C)	Χρόνος διαχωρισμού αερίων και ΠΟΕ (ms)
50	121270
60	77720
90	25460
110	14070
130	8710
180	2100





Σχήμα 7.189: Χρωματογραφικός διαχωρισμός αερίων και ΠΟΕ συναρτήσει του χρόνου

#### 7.3.4 Συμπεράσματα δεύτερου πειραματικού κύκλου

Η κομποστοποίηση στον δεύτερο πειραματικό κύκλο είχε διαφορετικό προφίλ από το αντίστοιχο στον πρώτο πειραματικό κύκλο. Το γεγονός αυτό είχε αντανάκλαση στο προφίλ όλων των μαζών που παρακολουθούσε το σύστημα.

Όπως φαίνεται από την διακύμανση της μάζας 40, η παροχή του αέρα παρουσιάζει μία κυματοειδή διακύμανση που συσχετίζεται με την μεταβολή της πίεσης του αέρα στον συμπιεστή. Παράλληλα, οι μάζες που αντιστοιχούν σε τερπένια και τερπενοειδή υφίστανται έντονη διακύμανση. Με δεδομένη την σταθερότητα του φασματόμετρου μάζας η διακύμανση αυτή μπορεί να οφείλεται σε διακύμανση της παροχής αέρα. Σημειώνεται ότι η μάζα 40 έχει διακύμανση μέσου όρου τιμών εντός της ημέρας λιγότερο από 2%. Οι υπόλοιπες μάζες έχουν μεγαλύτερη διακύμανση εντός της ημέρας ήτοι 10 -15%, ενώ από ημέρα σε ημέρα έχουν σοβαρές διαφορές τιμών που φθάνουν και ξεπερνούν το 50%.

Γενικότερα συγκρίνοντας τον πρώτο κύκλο μετρήσεων με τον δεύτερο κύκλο παρατηρούμε ότι:

- Στον πρώτο κύκλο η μάζα 40 (παροχή αέρα) έχει διακύμανση εντός της ημέρας λιγότερο από 3%. Συμπερασματικά η παροχή αέρα μπορεί να ελεγχθεί εντός της ημέρας και από ημέρα σε ημέρα παρακολουθώντας την μάζα 40.
- Οι υπόλοιπες μάζες που αντιστοιχούν στα προϊόντα κομποστοποίησης έχουν σχετικά σταθερή έκλυση εντός της ημέρας στον πρώτο κύκλο σε αντίθεση με τον δεύτερο.

Η χρήση χρωματογραφικής ανάλυσης στον δεύτερο πειραματικό κύκλο έδωσε την δυνατότητα ταυτοποίησης ομάδων ή μεμονωμένων ενώσεων σε συνθήκες υψηλής ταχύτητας χρωματογραφίας.

### 8 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν αναφέρονται στην συνέχεια:

- Το σύστημα PS/GC/MS είχε πολύ καλή σταθερότητα και επαναληψιμότητα στην διάρκεια και των δύο πειραματικών κύκλων διάρκειας δύο εβδομάδων έκαστος.
  Συνολικά το σύστημα ήταν σε συνεχή λειτουργία επί περίπου δύο μήνες.
- Το σύστημα παλμικής δειγματοληψίας έδειξε ικανοποιητικά χαρακτηριστικά σε ότι αφορά την δειγματοληψία που γενικά ήταν μη ισοκινητική και με ταχύτητα ροής δείγματος μεγαλύτερη στον μεσαίο σωλήνα (σε σχέση με την ταχύτητα εντός της τριχοειδούς στήλης) με αποτέλεσμα τον σχετικό «εμπλουτισμό» του αέριου δείγματος που εισέρχεται στο φασματόμετρο μάζας με μεγαλύτερου μοριακού βάρους ενώσεις.
- Ο ελάχιστος χρόνος δειγματοληψίας 1 sec ήταν σχετικά ικανοποιητικός για «υψηλής ταχύτητας χρωματογραφία» (high speed chromatography) δηλαδή για συνολικό χρωματογράφημα λίγων λεπτών (3-4 min ή 180-240 sec). Για «ταχύτατη χρωματογραφία» (fast chromatography) δηλαδή συνολικό χρόνο χρωματογραφήματος 1 sec χρειάζονται χρόνοι δειγματοληψίας της τάξης των 10 msec.
- Οι ρυθμοί ροών που χρησιμοποιήθηκαν στο σύστημα παλμικής δειγματοληψίας επιτρέπουν δυναμική παρακολούθηση του είδους και της συγκέντρωσης των αερίων και πτητικών αλλά δυσκολεύουν την γρήγορη εναλλαγή από δειγματοληψία σε μη δειγματοληψία και επομένως δημιουργούν «ψευδοκορυφές» ειδικά στην περίπτωση αδρανούς (deactivated) χρωματογραφικής στήλης και υψηλών θερμοκρασιών στήλης.
- Είναι δυνατή η χρωματογραφική ανάλυση με χρωματογραφικές κορυφές της τάξης των δευτερολέπτων, διαχωρισμό 5-10 κορυφών σε περίπου ένα λεπτό (ισοθερμοκρασιακός χρωματογραφικός διαχωρισμός στους 90°C). Ο χρόνος αυτός γινόταν 3,5 λεπτά (min) όταν η θερμοκρασία της χρωματογραφικής στήλης ήταν 50°C με παράλληλη σημαντική βελτίωση της διαχωριστικής ικανότητας. Ο διαχωρισμός για στήλη μέτριας πολικότητας (μήκους περίπου 2 μέτρων) ευνοείται σε θερμοκρασίες χαμηλές (ισοθερμοκρασιακή χρωματογραφία στους 50°C).
- Η παρακολούθηση μέσω του φασματόμετρου του προφίλ του He (φέρον αέριο) και Ar (αέρας δειγματοληψίας) κατά την εναλλαγή από από δειγματοληψία σε μη δειγματοληψία έδειξε ικανοποιητικό έλεγχο του συστήματος που οδήγησε σε αξιόπιστα αποτελέσματα.
- Οι παρακάτω μάζες χρησιμοποιήθηκαν στην πραγματικού χρόνου παρακολούθηση του αντιδραστήρα κομποστοποίησης (Πίνακας 8.1):

ΕΝΩΣΗ ή ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΕΝΩΣΕΩΝ	MAZA
Не	4
<b>O</b> <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	16
H <sub>2</sub> O	18,17
NH <sub>3</sub>	17
<b>CO</b> , N <sub>2</sub>	28
H <sub>2</sub> S	34
Ar	40
SO <sub>2</sub> (ή -S-S-)	64
αλειφατικοί Η/C	43,57
τερπένια και τερπενοειδή	43,59,71,91,93,105,107,121,136
αλκυλ-αρωματικά	91
οξικό οξύ	59,60
λεμονένιο	68,136
λιγνίνη (από χαρτί/ξύλο), φουράνια	138
ακετόνη	58
μεθυλεστέρας οξικού οξέος	74
φαινόλες	94,107,121
διμεθυλο -δισουλφίδιο	94

Πίνακας 8.1: Οι μάζες (m/z) που χρησιμοποιήθηκαν στην πραγματικού χρόνου παρακολούθηση του αντιδραστήρα κομποστοποίησης

Η χαμηλή διαχωριστική ικανότητα του τετράπολου φίλτρου μαζών δεν επέτρεψε τον διαχωρισμό και την ταυτοποίηση ενώσεων που αντιστοιχούν στις μάζες 16,17,28 ώστε να παρακολουθείται το μεθάνιο, η αμμωνία και το μονοξείδιο του άνθρακα αξιόπιστα. Η χρήση αναλυτή μαζών χρόνου πτήσεως μπορεί να επιλύσει το θέμα αυτό. Για άλλα αέρια καθώς και ΠΟΕ διαχωρισμός και ταυτοποίηση μπορεί να γίνει με επιλογή κατάλληλων χρωματογραφικών συνθηκών καθώς και κατάλληλης χρωματογραφικής στήλης.

 Το σύστημα σε ότι αφορά την παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο των διεργασιών και των προϊόντων ενός αντιδραστήρα κομποστοποίησης αποδείχθηκε ότι μπορεί να αναγνωρίσει και να παρακολουθήσει τις διαφορετικές φάσεις των βιοχημικών αντιδράσεων, να εντοπίσει διαταραχές στην παροχή αέρα και την θέρμανση του υποστρώματος και να παρακολουθήσει την έκλυση αερίων και ΠΟΕ.

#### 9 ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η διδακτορική διατριβή επεκτείνει τις εφαρμογές της φασματομετρίας μάζας στην περιοχή των διεργασιών δημιουργώντας ένα αξιόπιστο φασματόμετρο μάζας διεργασιών για μετρήσεις πραγματικού χρόνου. Η πρωτοτυπία της διδακτορικής διατριβής έγκειται στα εξής:

- Η εν λόγω αναλυτική τεχνική φασματομετρίας μάζας διεργασιών μειώνει τον συνολικό χρόνο ανάλυσης πραγματικού χρόνου σε κάτω των 5 min για διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε περίπου ατμοσφαιρική πίεση. Υπό ορισμένες προϋποθέσεις ο χρόνος αυτός μπορεί να μειωθεί σε κάτω των 2 min (χρήση της μεθόδου για παρακολούθηση της διεργασίας σε σχέση με χρήση για χρωματογραφική ανάλυση).
- Βασική πρωτοτυπία αποτελεί η χρήση του παλμικού συστήματος δειγματοληψίας σε συνδυασμό με «υψηλής ταχύτητας χρωματογραφία» που δοκιμάζεται για πρώτη φορά στην παρακολούθηση βιοχημικών διεργασιών.
- Άλλη πρωτοτυπία αποτελεί η χρήση της φασματομετρίας μάζας για παρακολούθηση πραγματικού χρόνου των διεργασιών βιοαντιδραστήρα. Η λήψη δειγμάτων ανά 1 sec και η χρωματογραφική ανάλυση από μερικές δεκάδες sec έως 1,5 min επιτρέπει γνώση φαινομένων και προϊόντων που δημιουργούνται σε αυτούς τους χρόνους.
- Πρωτοτυπία επίσης αποτελεί η έρευνα στην ανάπτυξη νέων γραφημάτων (3D) για οπτικοποίηση ογκωδών δεδομένων που επιτρέπει εύκολη αναζήτηση μοτίβων (patterns) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην διαχείριση, λειτουργία, συντήρηση των διαδικασιών και των βιοαντιδραστήρων.

## 10 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Βασικές ερευνητικές προοπτικές της διδακτορικής εργασίας είναι:

- Η διερεύνηση των ρυθμών άντλησης δείγματος καθώς και των ρυθμών ροής στο σύστημα δειγματοληψίας προκειμένου να βελτιωθούν η ισοκινητική δειγματοληψία, η διαχωριστική ικανότητα της χρωματογραφικής στήλης, η κατανάλωση Ηε καθώς και οι χρόνοι ανάλυσης.
  Η περαιτέρω έρευνα σε αυτό το πεδίο χρειάζεται να συνοδεύεται από αντίστοιχες βελτιώσεις στην τεχνολογία του συστήματος και συγκεκριμένα στα πνευματικά και ηλεκτρονικά του μέρη.
- 2. Βελτίωση του συστήματος σύνδεσης της αεριοχρωματογραφικής στήλης με το φασματόμετρο μάζας.
- 3. Δοκιμή του εργαστηριακού προτύπου με αναλυτή μαζών χρόνου πτήσεως (TOF) για παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο αερίων και ΠΟΕ.
- 4. Ανάπτυξη μεθόδων επεξεργασίας των μετρήσεων (για παράδειγμα χημειομετρικών μεθόδων) ώστε να γίνει εφικτή η καλύτερη διαχείριση και οπτικοποίηση του μεγάλου αριθμού μετρήσεων.
- 5. Δοκιμή του εργαστηριακού προτύπου σε μεγαλύτερης κλίμακας πιλοτικό αντιδραστήρα προκειμένου να προσαρμοστούν διαδικασίες και πρωτόκολλα σε πραγματικές συνθήκες.
- 6. Αυτοματοποίηση της ανάγνωσης των μετρήσεων και ανάπτυξη λογισμικού που ερμηνεύει τα αποτελέσματα και προτείνει λύσεις σε σχέση με την λειτουργία και τον έλεγχο, τους συναγερμούς σε δυσλειτουργίες και την συντήρηση των συστημάτων.

# 11 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Adhikari, B.K., Barrington, S., Martinez, J., King, S., (2008). Characterization of food waste and bulking agent for composting, Waste Management 28, 795–804.

Austin, D. E., Wang, M., Tolley, S. E., Maas, J. D., Hawkins, A. R., Rockwood, A. L., Tolley, H. D., Lee, E.D. and Lee, M. L., (2007). Halo Ion Trap Mass Spectrometer, Anal. Chem., 79 (7), 2927–2932.

Badman, E. R., Johnson, R. C., Plass, W. R. and Cooks, R. G., (1998). A Miniature Cylindrical Quadrupole Ion Trap: Simulation and Experiment, Anal. Chem., 70 (23), 4896–4901.

Balboni, M. L., (2003). Process Analytical Technology Concepts and Principles, Pharmaceutical Technology, 54-254.

Bramlett, R. N., Settle, V. A., Thomas, J. and Dorman, F., (2006). Low thermal mass technology, a new approach to accelerated gas chromatography that provides more efficient dual column confirmation, GERSTEL, Global Analytical Solutions, AppNote1/2006.

Bruno, P., Caselli, M., de Gennaro, G., Solito, M., Tutino, M., 2007. Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers. Waste Management 27, 539–544.

Carroll, D. I., Dzidic, I., Stillwell, R. N., Haegele, K. D. and Horning, E. C., (1975). Atmospheric pressure ionization mass spectrometry: Corona discharge ion source for use in a liquid chromatograph-mass spectrometer-computer analytical system, Anal. Chem., 47 (14), 2369–2373.

Cody, R. B., Laramée, J. A. and Durst, H. D., (2005). Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air under Ambient Conditions, Anal. Chem., 77 (8), 2297–2302.

Diaz, L. F., De Bertoldi, M., Bidlingmaier, W. and Stentiford, E., (2007). *Compost science and technology*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

Epstein, E., (1997). The science of composting, Technomic Publishing, Lancaster, Pennsylvania, USA.

Fischer, G., Albrecht, A., Jackel, U. and Kampfer, P., (2008). Analysis of airborne microorganisms, MVOC and odour in the surrounding of composting facilities and implications for future investigations, Int. J. Hyg. Environ. Health 211, 132–142.

Gao, L., Cooks, R. G. and Ouyang, Z., (2008). Breaking the Pumping Speed Barrier in Mass Spectrometry: Discontinuous Atmospheric Pressure Interface, Anal. Chem., 80 (11), 4026–4032.

Gao, L., Song, Q., Patterson, G. E., Cooks, R. G. and Ouyang, Z., (2006). Handheld Rectilinear Ion Trap Mass Spectrometer, Anal. Chem., 78 (17), 5994–6002.
Gao, L., Sugiarto, A., Harper, J. D., Cooks, R. G. and Ouyang, Z., (2008). Design and Characterization of a Multisource Hand-Held Tandem Mass Spectrometer, *Anal. Chem.*, *80* (19), 7198–7205.

Gao, M.C., Li, B., Yu, A., Liang, F.Y., Yang, L.J., Sun, Y.X., (2010). The effect of aeration rate on forced-aeration composting of chicken manure and sawdust, Bioresour. Technol. 101, 1899–1903.

Geear, M., Syms, R. R. A., Wright, S. and Holmes, S. A., (2005). Monolithic MEMS Quadrupole Mass Spectrometers by Deep Silicon Etching, Journal of Microelectromechanical Systems, Vol. 14, No. 5, 1156-1166.

Guo, R., Li, G.X., Jiang, T., Schuchardt, F., Chen, T.B., Zhao, Y.Q., Shen, Y.J., (2012). Effect of aeration rate, C/N ratio and moisture content on the stability and maturity of compost, Bioresour. Technol. 112, 171–178.

Haapala, M., Pól, J., Saarela, V., Arvola, V., Kotiaho, T., Ketola, R. A., Franssila, S., Kauppila, T. J. and Kostiainen, R., (2007). Desorption Atmospheric Pressure Photoionization, Anal. Chem., 79 (20), 7867–7872.

Handheld Mass Spectrometer, (2014): http://908devices.com

Haug, R.T., (1993). The Practical Handbook of Compost Engineering, Lewis Publishers, Boca Raton, USA.

Hellmann, B., Zelles, L., Palojarvi, A. and Bai, Q., (1997). Emission of climate-relevant trace gases and succession of microbial communities during open-windrow composting, Appl. Environ.Microbiol. 63(3), 1011–1018.

Huet, J., Druilhe, C., Trumier, A., Benoist, J.C., Debenest, G., (2012). The impact of compaction, moisture content, particle size and type of bulking agent on initial physical properties of sludge-bulking agent mixtures before composting, Bioresour. Technol. 114, 428–436.

Iqbal, K.M., Shafiq, T., Ahmed, K., (2010). Characterization of bulking agents and its effects on physical properties of compost, Bioresour. Technol. 101, 1913–1919.

Kaiser, J., (1996). Modelling composting as a microbial ecosystem: a simulation Approach, Ecol. Modell. 91, 25–37.

Kim, J.D., Park, J.S., In, B.H., Kim, D., Namkoong, W., (2008). Evaluation of pilot-scale in-vessel composting for food waste treatment, J. Hazard. Mater. 154, 272–277.

Kirby, A. E., Lafrenière, N. M., Seale, B., Hendricks, P. I., Cooks, R. G. and Wheeler, A. R., (2014). Analysis on the Go: Quantitation of Drugs of Abuse in Dried Urine with Digital Microfluidics and Miniature Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, *86* (12), 6121–6129.

Koch, K. H., (1999). Process Analytical Chemistry: Control, Optimization, Quality, Economy, Springer.

Komilis, D.P., Ham, R.K., Park, J.K., (2004). Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes, Water Res. 38, 1707–1714.

Krzymien, M., Day, M., Shaw, K. and Zaremba, L., (1999). An investigation of odours and volatile organics compounds released during composting, J. Air Waste Manage. Assoc. 49, 804–813.

Kumano, S., Sugiyama, M., Yamada, M., Nishimura, K., Hasegawa, H., Morokuma, H., Inoue, H. and Hashimoto, Y., (2013). Development of a Portable Mass Spectrometer Characterized by Discontinuous Sample Gas Introduction, a Low-Pressure Dielectric Barrier Discharge Ionization Source, and a Vacuumed Headspace Technique, Anal. Chem., 85 (10), 5033–5039.

Kumar, M., Ou, Y.L., Lin, J.G., (2010). Co-composting of green waste and food waste at low C/N ratio, Waste Manage. 30, 602–609.

LaPack, M. A., Tou, J. C. and Enke, C. G., (1990). Membrane mass spectrometry for the direct trace analysis of volatile organic compounds in air and water, Anal. Chem., 62 (13), 1265–1271.

Li, L., Chen, T. C., Ren, Y., Hendricks, P. I., Cooks, R. G. and Ouyang, Z., (2014). Mini 12, Miniature Mass Spectrometer for Clinical and Other Applications—Introduction and Characterization, *Anal. Chem.*, *86* (6), 2909–2916.

Li, Z., Lu, H., Ren, L. and He, L., (2013). Experimental and modeling approaches for food waste composting: A review, Chemosphere 93, 1247–1257.

Liang, C., Das, K.C., McClendon, R.W., (2003). The influence of temperature and moisture contents regimes on the aerobic microbial activity of a biosolids composting blend, Bioresour. Technol. 86, 131–137.

Lin, C., (2008). A negative-pressure aeration system for composting food wastes, Bioresour. Technol. 99, 7651–7656.

Lopez-Avila, V. and Hill, H. H, (1997). Field Analytical Chemistry, Anal. Chem., 69 (12), 289–306

Lu, L.G., Imai, T., Li, H.F., Ukita, M., Sekine, M., Higuchi, T., (2001). Effect of enforced aeration on in-vessel food waste composting, Environ. Technol. 22, 1177–1182.

Luong, J., Gras, R., Mustacich, R. and Cortes, H., (2006). Low Thermal Mass Gas Chromatography: Principles and Applications, Journal of Chromatographic Science, Vol. 44, Issue 5, 253-261.

Magalhaes, A. M. T., Shea, P. J., Jawson, M. D., Wicklund, E. A. and Nelson, D. W. 1993. Practical Simulation of Composting in the Laboratory, *Waste Management Research*, 11(2), 143-154.

Mao, I-F., Tsai, C.-J., Shen, S.-H, Lin, T.-F., Chen, W.-K., Chen, M.-L., 2006. Critical components of odors in evaluating the performance of food waste composting plants. Science of the Total Environment 370, 323–329.

Mason, I. G. and Milke, M. W. 2005. Physical modelling of the composting environment: A review. Part 1: Reactor systems, *Waste Management*, 25(5), 481-500.

Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Deming, S.N., Michotte, Y. and Kaufman, L., (1988). Chemometrics: a textbook, Data handling in science and technology (Volume 2), Elsevier.

Maulini-Duran, C., Puyuelo, B., Artola, A., Font, X., Sanchez, A., Gea, T., 2014. VOC emissions from the composting of the organic fraction of municipal solid waste using standard and advanced aeration strategies. J. Chem. Technol. Biotechnol. 89, 579–586.

McClenny, W.A. and Holdren, M.W., (1999). Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, 2nd edition, Compendium Method TO - 15 "Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)", EPA.

Mckinley, S., Williams, I.D., 2007. Assessing the environmental impacts of home composting. Proceedings Sardinia 2007, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 1 - 5 October 2007, p.1-10.

McLennan, F. and Kowalski, B. R., (1995). Process Analytical Chemistry, Chapman & Hall.

Meuzelaar, H. L. C, (1996). Field Analytical Chemistry and Technology, Volume 1, Issue 1, 1.

Muller, T., Thiben, R., Braun, S., Dott, W. and Fischer, G., (2004). M(VOC) and composting facilities, Part 1: M (VOC) emissions from municipal biowaste and plant refuse, Environ Sci & Pollut Res 11 (2), 91-97.

Muller, T., Thiben, R., Braun, S., Dott, W. and Fischer, G., (2004). M (VOC) and composting facilities, Part 2: M (VOC) dispersal in the environment, Environ Sci & Pollut Res 11 (3), 152-157.

Nakasaki, K., Yaguchi, H., Sasaki, Y., Kubota, H., (1993). Effects of pH control on composting of garbage, Waste Manage. Res. 11, 117–125.

Ouyang, Z., Noll, R. J. and Cooks, R. G., (2009). Handheld Miniature Ion Trap Mass Spectrometers, Anal. Chem., 81 (7), 2421–2425.

Ouyang, Z., Wu, G., Song, Y., Li, H., Plass, W. R. and Cooks, R. G., (2004). Rectilinear Ion Trap: Concepts, Calculations, and Analytical Performance of a New Mass Analyzer, Anal. Chem., 76 (16), 4595–4605.

Pappa, A., Kyriakou, S., Mikedi, K., Tzamtzis, N. and Statheropoulos, M., (2004). Design considerations and an example of application of an in-house made TG-MS interface, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 78, 415–426.

Peigné, J. and Girardin, P., (2004). Environmental impacts of farm-scale composting practices, Water, Air, and Soil Pollut. 153(1-4), 45-68.

Rasapoor, M., Nasrabadi, T., Kamali, M., Hoveidi, H., (2009). The effects of aeration rate on generated compost quality using aerated static pile method, Waste Manage. 29, 570–573.

Sanders, N. L., Kothari, S., Huang, G., Salazar, G. and Cooks, R. G., (2010). Detection of Explosives as Negative Ions Directly from Surfaces Using a Miniature Mass Spectrometer, Anal. Chem., 82 (12), 5313–5316.

Smårs, S., Beck-Friis, B., Jönsson, H. and Kirchmann, H. 2001. Structures and Environment: An Advanced Experimental Composting Reactor for Systematic Simulation Studies, Journal of Agricultural Engineering Research, 78(4), 415-422.

Smårs, S., Gustafsson, L., Beck-Friis, B., Jonsson, H., (2002). Improvement of the composting time for household waste during an initial low PH phase by mesophilic temperature control, Bioresour. Technol. 84, 237–241.

Statheropoulos, M., Agapiou, A. and Pallis, G., (2005). A study of volatile organic compounds evolved in urban waste disposal bins, Atmospheric Environment 39 (26) 639-4645.

Statheropoulos, M., Kyriakou, S. and Pappa, A., (1999). Repetitive pulsed sampling interface for combined thermogravimetry/mass spectrometry, Thermochimica Acta 329, 83-88.

Statheropoulos, M., Kyriakou, S. and Tzamtzis, N., (1998). Performance evaluation of a TG/MS system, Thermochimica Acta 322, 167-173.

Tamura, T., Katayama, T. and Haga, K., (1999). Emission patterns of malodorous compounds and greenhouse gases from the pile-type composting of cattle manure, Anim. Sci. J. 70(4), 235–239.

Tang, Z., Yu, G.H., Liu, D.Y., Xu, D.B. and Shen, Q.R., (2011). Different analysis techniques for fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy to assess compost maturity, Chemosphere 82, 1202–1208.

Thermo Fisher Scientific, (2014): <u>www.thermoscientific.com/en/products/process-mass-spectrometers.html</u>

Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A. and Itävaara, M., (2000). Biodegradation of lignin in a compost environment: A review, Bioresource Technology 72(2) 169-183.

VanderGheynst, J. S., Gossett, J. M. and Walker, L. P. 1997. High-solids aerobic decomposition: pilot-scale reactor development and experimentation, *Process Biochemistry*, 32(5), 361-375.

Venter, A. R., Douglass, K. A., Shelley, J. T., Hasman, Jr., G. and Honarvar, E., (2014). Mechanisms of Real-Time, Proximal Sample Processing during Ambient Ionization Mass Spectrometry, Anal. Chem., 86 (1), 233–249.

Wang, X., Wu, T., 2008. Release of isoprene and monoterpenes during the aerobic decomposition of orange wastes form laboratory incubation experiments. Environm. Sci. Techol. 42, 3265-3270.

Wright, S., Syms, R. R. A., Moseley, R., Hong, G., O'Prey, S., Boxford, W. E., Dash, N. and Edwards, P., (2010). MEMS-Based Nanospray-Ionization Mass Spectrometer, Journal of Microelectromechanical Systems, Vol. 19, No. 6, 1430-1443.

Yang, M., Kim, T. Y., Hwang, H. C., Yi, S. K. and Kim, D. H., (2008). Development of a Palm Portable Mass Spectrometer, American Society for Mass Spectrometry, Volume 19, Issue 10, 1442–1448.

Zhang, H., Schuchardt, F., Li, G., Yang, J., Yang, Q., 2013. Emission of volatile sulfur compounds during composting of municipal solid waste (MSW). Waste Management 33, 957–963.

Zhang, Z., Xu, W., Manicke, N. E., Cooks, R. G. and Ouyang, Z., (2012). Silica Coated Paper Substrate for Paper-Spray Analysis of Therapeutic Drugs in Dried Blood Spots, Anal. Chem., 84 (2), 931–938.

#### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: Δημοσιεύσεις

#### Δημοσιεύσεις σε διεθνή έγκριτα επιστημονικά περιοδικά

**Vamvakari, J.**, Mikedi, K., Pallis, G.C., Zorba, E., and Pappa, A., (2015). Preliminary study of a novel Mass Spectrometry based system for monitoring gases and VOCs evolved during composting of green kitchen waste, *Analytical Methods (Royal Society of Chemistry)*, **DOI:** 10.1039/C5AY01313E

**Vamvakari, J.P.**, Agapiou, A., Andrianopoulos, A. and Pappa, A., (2015). Gaseous emissions during house storing and composting of food waste under different aeration conditions, *submitted (April 2015) to Science of the Total Environment (peer-reviewed scientific journal, Elsevier)* 

Mikedi, K., Pallis, G.C., Koumoundouros, G., **Vamvakari, J.**, Statheropoulos, G., Psarras, G., Moll, V., McEntee, R. and Statheropoulos, M., (2015). Enhancing capabilities of aspiration-type Ion Mobility Spectrometer using a pulsed sampling system and a heated transfer line, *submitted (April 2015) to Sensors and Actuators B: Chemical (peer-reviewed scientific journal, Elsevier), status:minor revision* 

Karma, S., Zorba, E., Pallis, G.C., Statheropoulos, G., Balta, I., Mikedi, K., **Vamvakari, J.,** Pappa, A., Chalaris, M., Xanthopoulos, G. and Statheropoulos, M., (2015). Use of unmanned vehicles in Search and Rescue operations in Forest Fires: advantages and limitations observed in a field trial, *submitted (May 2015) to International Journal of Disaster Risk Reduction (peer-reviewed scientific journal, Elsevier)* 

Statheropoulos, M., Agapiou, A., Pallis, G.C., Mikedi, K., Karma, S., **Vamvakari, J**., Dandoulaki, M., Andritsos, F. and Thomas, C.L.P., (2015). Factors that affect rescue time in urban search and rescue (USAR) operations, Natural Hazards, Volume 75, Issue 1, pp 57-69

#### Διεθνή συνέδρια

Agapios Agapiou, George C. Pallis, **Tzoulia Vamvakari**, Athina Pappa, "EMMISION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM HOUSEHOLD COMPOSTERS", Διεθνές συνέδριο Instrumental Methods of Analysis 2009, 4-8 Οκτωβρίου 2009, Αθήνα

Katerina Mikedi, George C. Pallis, George Koumoundouros, **Julia Vamvakari**, Milt Statheropoulos, "Design considerations and constraints for chemical detectors on board UAVs and robotics", OnSite 2014 for Homeland Security, forensics and environmental remediation, 22-24 January 2014, Washington D.C., USA

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: Σχετικά φάσματα μάζας

Στην συνέχεια παρατίθενται σχετικά φάσματα μάζας τα οποία λήφθηκαν από την NIST 14 Mass Spectral Library (<u>http://www.sisweb.com/software/ms/nist.htm</u>).



#### .alpha.-terpineol



## alpha-Terpinolene

Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-





.gamma.-terpinene

# β-Terpinene

Cyclohexene, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-



#### .beta.-phellandrene





# D-limonene





#### .beta.-myrcene



### Linalool

1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-



## Isoterpinolene

Cyclohexene, 3-methyl-6-(1-methylethylidene)-





## a-Terpinene

1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-





## 2-propanone







### Dihydrocarvone

Cyclohexanone, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-

Mass Spectrum









