



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών

**ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ
ΜΕ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ
ΚΑΙ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ιωάννης Μπασιώτης

Διπλ. Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Φανή Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου

ΑΘΗΝΑ 2016

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών**

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ιωάννης Μπασιώτης

Διπλ. Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Φ. ΡΟΥΜΠΑΝΗ-
ΚΑΛΑΝΤΖΟΠΟΥΛΟΥ
Ομότιμη Καθ. Ε.Μ.Π.
2. Μ. ΚΟΜΠΙΤΣΑΣ
Ερευνητής Α΄ Ε.Ι.Ε.
3. Δ. ΔΗΜΟΤΙΚΑΛΗ
Καθ. Ε.Μ.Π.

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Φ. ΡΟΥΜΠΑΝΗ-
ΚΑΛΑΝΤΖΟΠΟΥΛΟΥ
Ομότιμη Καθ. Ε.Μ.Π.
2. Μ. ΚΟΜΠΙΤΣΑΣ
Ερευνητής Α΄ Ε.Ι.Ε.
3. Δ. ΔΗΜΟΤΙΚΑΛΗ
Καθ. Ε.Μ.Π.
4. Χ. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ
Καθ. Ε.Μ.Π.
5. Σ. ΠΟΛΥΜΕΝΗΣ
Επ. Καθ. Ε.Μ.Π.
6. Σ. ΤΣΙΒΙΛΗΣ
Καθ. Ε.Μ.Π.
7. Α. ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ
Καθ. Ε.Μ.Π.

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

ΑΘΗΝΑ 2016

Στους “δασκάλους” μου...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	i
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	v
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ	xiii
ΜΕΡΟΣ Α ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ	1
1. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ	3
1.1 LIF-TR ΣΤΑ ΑΕΡΙΑ	5
1.1.1 LIDAR	8
1.2 LIF-TR ΣΤΑ ΥΓΡΑ	9
1.2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ TR – LIF	9
1.3 LIBS ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ	14
1.3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ LIBS	14
1.3.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ LIBS	16
1.3.3 ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΣΤΗΝ LIBS	19
1.3.4 ΘΕΜΑΤΑ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΣΤΗ ΧΡΗΣΗ LIBS	21
1.3.5 ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ LIBS	22
1.3.6 ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ LIBS	24
1.3.6.A ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ	26
1.3.6.B ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (LOD)	29
1.3.7 ΕΠΙΛΟΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ	29
1.3.8 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ	30
2. ΣΤΟΧΟΣ Α΄ ΜΕΡΟΥΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	31
3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ LIF ΣΤΑ ΑΕΡΙΑ	33
3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ LIF ΣΤΑ ΑΕΡΙΑ	33
3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	36
4. ΕΦΑΡΜΟΓΗ TR-LIF ΣΤΑ ΥΓΡΑ	39
4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ TR-LIF	39
4.1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ TR-LIF	39

4.1.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	42
4.1.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ TR-LIF	43
4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	46
4.2.1 ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΕΣΤΑΓΜΕΝΟΥ ΚΑΙ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ	46
4.2.2 ΦΑΣΜΑΤΑ ΜΟΝΟΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ	48
4.2.3 ΦΑΣΜΑΤΑ ΒΕΝΖΙΝΩΝ	49
4.2.4 ΦΑΣΜΑΤΑ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ	54
4.2.5 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΝΩΣΕΩΝ	61
5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ LIBS ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ	69
5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	69
5.1.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ LIBS	69
5.1.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	72
5.1.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ	73
5.1.4 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΓΥΑΛΙΟΥ	73
5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	75
5.2.1 ΧΑΛΥΒΕΣ	75
5.2.1.1 ΦΑΣΜΑΤΑ LIBS ΧΑΛΥΒΩΝ	75
5.2.1.2 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ Cr ΚΑΙ Ni	78
5.2.1.3 ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ Mn	81
5.2.1.4 ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (LOD) ΧΑΛΥΒΩΝ	85
5.2.2 ΟΞΕΙΔΙΑ	86
5.2.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΓΥΑΛΙΟΥ (ΑΝΔΕΣΙΤΗΣ)	88
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	91
6.1 ΕΦΑΡΜΟΓΗ LIF ΣΤΑ ΑΕΡΙΑ	91
6.2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ TR-LIF ΣΤΑ ΥΓΡΑ	91
6.3 ΕΦΑΡΜΟΓΗ LIBS ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ	93
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	97
ΜΕΡΟΣ Β ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ	107
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	109
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	109
1.2 ΤΟΠΟΓΡΑΦΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ	111
1.3 ΙΣΟΘΕΡΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ	112
1.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ	113

2. ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	119
2.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ RF-IGC	119
2.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΘΕΜΕΛΙΩΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ RF-IG	121
2.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ ΜΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΛΙΝΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	125
2.4 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΜΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΛΙΝΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ, ΥΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΙ ΟΜΟΓΕΝΟΥΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	126
2.5 ΧΡΟΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ, ΤΟΠΙΚΩΝ ΜΟΝΟΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΩΝ, ΤΟΠΙΚΩΝ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ, ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ	127
3. ΣΤΟΧΟΣ Β΄ ΜΕΡΟΥΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	135
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ RF-IGC	137
4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	137
4.1.1 ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΙ	137
4.1.2 ΟΖΟΝΙΣΤΗΡΑΣ	139
4.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	140
4.2.1 ΑΕΡΙΑ	140
4.2.2 ΣΤΕΡΕΑ	140
4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	141
4.4 ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ	144
4.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΙΣ ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΑ ΛΟΙΠΑ ΜΕΓΕΘΗ	147
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	149
5.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ/ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ Η ΜΗ ΟΖΟΝΤΟΣ	149
5.2 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ / ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ Ή ΜΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ	169
5.3. ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΑΡΜΑΡΟΥ ΠΕΝΤΕΛΗΣ / ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ Ή ΜΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ	183
5.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ	188
6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	195
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	203

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	205
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	211
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ	253
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	263

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή με τίτλο “**Φυσικοχημική μελέτη υλικών με σύγχρονες φασματοσκοπικές και χρωματογραφικές μεθόδους**” προκύπτει από τις ερευνητικές δραστηριότητες που έλαβαν χώρα, ως προς το Α΄ μέρος της στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, ενώ ως προς το Β΄ μέρος της, στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Ως προς το Α΄ μέρος, σκοπός είναι η εφαρμογή των laser σε θέματα που αφορούν το Χημικό Μηχανικό. Έναυσμα αποτέλεσε η πρακτική μου άσκηση στο Ινστιτούτο Max Planck στο Goetingen της Γερμανίας, όπου ασχολήθηκα με τη μελέτη αντιδράσεων καύσης, χρησιμοποιώντας πηγές ακτινοβολίας laser. Σε αυτά τα πλαίσια, η ερευνητική δραστηριότητα ξεκίνησε με τη μελέτη ατμοσφαιρικών αντιδράσεων, που παίζουν μεγάλο ρόλο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και στις φωτοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην τροπόσφαιρα. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε το laser ως αναλυτικό εργαλείο στον προσδιορισμό ρυπαντών σε διαλύματα υγρών. Δόθηκε έμφαση στους προσδιορισμούς αρωματικών υδρογονανθράκων, βασικών προϊόντων ατελούς καύσης, καθώς επίσης και σε υδατικά διαλύματα παραγώγων πετρελαίου. Η χρήση των laser επεκτάθηκε και στον προσδιορισμό (ποιοτικό και ενίοτε ποσοτικό) στοιχείων σε στερεά υλικά, όπως τα κράματα χαλύβων και τα οξειδία μετάλλων. Για όλα τα παραπάνω αντικείμενα συμπεραίνεται ότι η ακτινοβολία laser αποτελεί πολύ σημαντικό εργαλείο για τη μελέτη τους, στοιχείο που τεκμηριώνεται από τη χρήση των laser σε πληθώρα εφαρμογών καθημερινά. Μερικά από αυτά είναι η μικροηλεκτρονική, η ιατρική, οι διεργασίες κατεργασίας υλικών και οι αμυντικές εφαρμογές. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, το οποίο διαθέτει κατάλληλη οργανολογία με συστήματα laser. Διευθυντής του Εργαστηρίου Τεχνικών και Εφαρμογών Laser είναι ο Ερευνητής Α΄ Δρ. Μιχάλης Κομπίτσας.

Το Β΄ μέρος της διατριβής διαπραγματεύεται θέματα επίδρασης αέριων ρυπαντών σε υλικά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής (Reversed Flow-Inverse Gas Chromatography). Αυτό πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Η επαφή

μου με αυτό το αντικείμενο ξεκίνησε από την εκτέλεση της εργαστηριακής άσκησης «Ετερογενής Κατάλυση (Υδρογόνωση Βουτενίου)» στα πλαίσια του μαθήματος «Χημική Κινητική», όπου παρουσίαζα στο Εργαστήριο την παραπάνω μέθοδο στους φοιτητές της Σχολής Χημικών Μηχανικών. Αυτό ήταν το έναυσμα για την περαιτέρω ενασχόλησή μου και με αυτό το επιστημονικό πεδίο. Στα πλαίσια των ερευνητικών προγραμμάτων ΘΑΛΗΣ του ΕΜΠ και ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ ΙΙ του ΕΠΕΑΚ μελετήθηκαν διάφορα συστήματα, που αφορούν και αυτά σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, τα οποία και παρουσιάζονται στο παρόν πόνημα.

Σε αυτήν την πολύχρονη ερευνητική μου πορεία για τη μελέτη της συμπεριφοράς διαφόρων υλικών όταν εκτίθενται στο περιβάλλον, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους, με τους οποίους ήρθα σε επαφή. Ξεκινώντας από την Ομότιμη Καθηγήτρια του ΕΜΠ και επιβλέπουσα της διδακτορικής μου διατριβής κα Φανή Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου. Ήταν η πρώτη που με ενθάρρυνε να ασχοληθώ με τα θέματα με laser, ως φοιτητής ακόμα. Την ευχαριστώ για την ανάθεση της διδακτορικής διατριβής, για τις συμβουλές, τις κατευθύνσεις, την υποστήριξη που μου έδινε κατά τη διάρκεια εκπόνησής της, καθώς επίσης την άριστη συνεργασία που είχαμε. Για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε να εκπροσωπώ το ΕΜΠ και να παρουσιάζω το ερευνητικό μας έργο σε διεθνή συνέδρια. Το συνεχές ενδιαφέρον της, η ενθάρρυνσή της να φτάσω ως το τέλος, μου έδωσαν πρόσθετη δύναμη. Αποτελεί πυξίδα για μένα η πορεία της για όσα έχει καταφέρει στην προσωπική, οικογενειακή και επαγγελματική της ζωή.

Θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα επίσης τον κ. Μιχάλη Κομπίτσα, Ερευνητή Α΄ στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, όπου με μύησε περαιτέρω στο συναρπαστικό κόσμο των laser. Με το ενδιαφέρον του, τις γνώσεις και την καθοδήγησή του κατάφερα να καταπιαστώ με θέματα αιχμής.

Ακόμα, την Καθηγήτρια ΕΜΠ και μέλος επίσης της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής κα Δήμητρα Δημοτίκαλη, για το ενδιαφέρον, τις ουσιώδεις παρατηρήσεις και την κατανόησή της.

Θέλω να μνημονεύσω τον Ομότιμο Καθηγητή του Πανεπιστημίου Πατρών, κ. Νικόλαο Κατσάνο, που πρόσφατα έφυγε από τη ζωή, πρωτοπόρο στα θέματα της RF-IGC, για το ενδιαφέρον του και τα σχόλιά του στις εργασίες μας.

Να ευχαριστήσω τους Δρ. Τριανταφυλλιά Αγγελακοπούλου, Δρ. Σοφία Μαργαρίτη και Δρ. Ευστράτιο Καλογήρου, που συνεργάστηκαν μαζί μου στα πλαίσια της ερευνητικής μας ομάδας στην RG-IGC, μέσα σε πολύ καλό κλίμα, όπως και τον Υπ.

Διδάκτορα Άγγελο Γιαννουδάκο πάνω στα θέματα αποδόμησης στερεών με laser. Επίσης, τον Δρ. Αθανάσιο Καλαντζόπουλο για τις συμβουλές και το ενδιαφέρον του. Την Δρ. Ελένη Μεταξά για τη βοήθειά της, ιδιαίτερα στην αρχή της διατριβής.

Τον Διπλ. Χημικό Μηχανικό Βασίλειο Σιώκο για τη συνεργασία του στα θέματα της RF-IGC, τον Διπλ. Χημικό Μηχανικό Κωνσταντίνο Τσέλιο για τη συνεργασία που είχαμε κατά την εκτέλεση της διπλωματικής του εργασίας στη μελέτη διαλυμάτων με επαγόμενο από laser φθορισμό, όπως και την Διπλ. Χημικό Μηχανικό Αγγελική Διαμαντοπούλου για τη συνεργασία κατά την εκτέλεση της διπλωματικής της εργασίας στα θέματα της αποδόμησης με laser των οξειδίων.

Αρωγοί μου σε αυτήν την προσπάθεια στάθηκαν, όπως πάντα, οι γονείς μου, που με την υποστήριξη και την αγάπη τους με βοηθάνε να περπατάω το μονοπάτι της ζωής, επιτυγχάνοντας τους στόχους μου. Για την πολύ σημαντική ηθική του υποστήριξη, ευχαριστώ τον αδερφό μου.

Ευχαριστώ, τέλος τα παιδιά μου, μα κυρίως τη σύζυγό μου, που με βοήθησαν να φτάσω στο τέλος αυτής της διαδρομής, ιδιαίτερα το τελευταίο χρονικό διάστημα, με κατανόηση αλλά και πίστη στο πρόσωπό μου.

Αθήνα, Δεκέμβριος 2016

Ιωάννης Μπασιώτης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή προέκυψε μετά από πολυετή ερευνητική μελέτη σε δύο επιστημονικές περιοχές για τη φυσικοχημική εξέταση διαφόρων συστημάτων, έχοντας ως κύριο προσανατολισμό την αντιμετώπιση περιβαλλοντικών ζητημάτων.

Η πρώτη αφορά τη φυσικοχημική μελέτη υλικών με τη σύγχρονη φασματοσκοπική τεχνική του επαγόμενου από laser φθορισμού, laser induced fluorescence (LIF). Πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, το οποίο διαθέτει κατάλληλη οργανολογία με συστήματα laser, με τη συνεργασία του Διευθυντού του Εργαστηρίου Τεχνικών και Εφαρμογών Laser Δρ. Μιχάλη Κομπίτσα, Ερευνητού Α΄ και της Καθηγήτριας του Ε.Μ.Π. κας Φανής Ρουμπάνη - Καλαντζοπούλου. Στα πλαίσια αυτής της συνεργασίας δόθηκε αρχικά έμφαση σε ατμοσφαιρικές αντιδράσεις με το υδροξύλιο (OH). Το τελευταίο αποτελεί βασικό ενδιάμεσο στοιχειωδών αντιδράσεων και αντιδρά με τους εκπεμπόμενους ρύπους στην ατμόσφαιρα. Η μέθοδος προσφέρει τη δυνατότητα μελέτης τις κινητικής εξέλιξης αυτών των στοιχειωδών αντιδράσεων, παρέχοντας στοιχεία για τη διάρκεια ζωής των αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα, πράγμα αδύνατον να πραγματοποιηθεί με τις συμβατικές μεθόδους. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε καινοτομία για τα ελληνικά δεδομένα.

Ακολουθώντας, η μέθοδος LIF σε συνδυασμό με τη χρονική ανάλυση του εκπεμπόμενου φάσματος (Time Resolved, TR) εξετάστηκε ως αναλυτική διαδικασία για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό διαφόρων ρύπων σε υγρά. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν φάσματα LIF διαλυμάτων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, ενώ επιτεύχθηκε ταυτοποίηση του ανθρακενίου και πυρενίου σε μίγμα τους. Επίσης, μελετήθηκαν τα φάσματα LIF διαφόρων παραγώγων του αργού, αμόλυβδης και super βενζίνης, κηροζίνης σε υδατικά τους διαλύματα από τα οποία εξάγονται χρήσιμα στοιχεία για τον ποσοτικό τους προσδιορισμό.

Τέλος, η μέθοδος φασματοσκοπίας πλάσματος με επαγόμενο από laser φθορισμό (laser induced breakdown spectroscopy, LIBS), που αποτελεί προέκταση της LIF-TR, χρησιμοποιήθηκε ως αναλυτική τεχνική για τον ποιοτικό προσδιορισμό στερεών υλικών, όπως κραμμάτων χαλύβων, οξειδίων μετάλλων και γυαλιού (ανδεσίτη). Εξετάζοντας ενδελεχώς όλους τους παράγοντες που επηρεάζουν την παραπάνω μέθοδο και ακολουθώντας κατάλληλη μεθοδολογία για την ελαχιστοποίηση της επίδρασης των τελευταίων, επιτεύχθηκε ο ποσοτικός προσδιορισμός νικελίου (Ni), χρωμίου (Cr) και μαγγανίου (Mn) σε κράματα χαλύβων με πολύ καλή συσχέτιση.

Στο Β΄ Μέρος της Διδακτορικής Διατριβής χρησιμοποιώντας την πρόσφατα αναπτυγμένη μέθοδο της Αεριοχρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής (Reversed Flow-Inverse Gas

Chromatography) μελετήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Ε.Μ.Π. η επίδραση αερίων ρυπαντών στην επιφάνεια υλικών, ιδιαίτερα για συστήματα που παρουσιάζουν έντονο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε ο μηχανισμός της προσρόφησης των αερίων στα στερεά καθώς και η ύπαρξη συνέργειας των ρύπων, μέσα από πειραματική προσέγγιση.

Τα διάφορα συστήματα που εξετάστηκαν ήταν:

Α. Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 , C_4H_8 , παρουσία ή μη όζοντος (O_3) σε οξειδίο του ασβεστίου (CaO) και σε διοξειδίο του πυριτίου (SiO_2)

Β. Αρωματικοί υδρογονάνθρακες, C_6H_8 , C_7H_8 , παρουσία ή μη διοξειδίου του αζώτου (NO_2) σε οξείδια μετάλλων, PbO , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZnO και σε Fe_2O_3

Γ. Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, C_2H_2 , παρουσία ή μη διοξειδίου του αζώτου (NO_2) σε Μάρμαρο Πεντέλης

Δ. Διοξειδίο του αζώτου σε TiO_2 , σε Πεντελικό Μάρμαρο και σε Κεραμικό

Από τα χρωματογραφήματα, με τη χρήση κατάλληλου μαθηματικού μοντέλου που διαθέτει η ίδια η μέθοδος RF-IGC, υπολογίστηκαν τα ακόλουθα φυσικοχημικά μεγέθη, μέσω χρονικής ανάλυσης που έλαβε χώρα:

1. η τοπική ενέργεια της προσροφήσεως του αερίου στο στερεό
2. η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως
3. η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως
4. η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό
5. η συγκέντρωση του αερίου υπεράνω της επιφάνειας του στερεού προσροφητή
6. οι ενέργειες των πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφημένων μορίων στην ετερογενή επιφάνεια των στερεών

Από τη χρονική ανάλυση των φυσικοχημικών αυτών μεγεθών εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα για το μηχανισμό προσρόφησης σε κάθε σύστημα, ιδιαίτερα για την τοπογραφία των ενεργών κέντρων καθώς και για τα είδη της προσρόφησης που λαμβάνουν χώρα, αντιδιαστέλλοντας τη χημειορόφηση από τη φυσική ρόφηση και αντιπαραβάλλοντας τα πειραματικά αποτελέσματα με αντίστοιχα που προκύπτουν από θεωρητικά μοντέλα. Επίσης, αποκαλύπτεται η ύπαρξη συνεργιστικών δράσεων των αερίων ρύπων.

SUMMARY

The present thesis results from a long research period in two scientific areas for the physicochemical study of various systems, focusing on environmental issues.

The first part refers to the physicochemical study of materials using the modern method of the laser induced fluorescence. It was conducted in collaboration of Professor Fani Roubani- Kalantzopoulou with Dr. M. Kompitsas, head of the Laser-based Techniques and Applications Lab (LATA), at the Theoretical and Physical Chemistry Institute of the National Hellenic Research Foundation, where exists an integrated instrumental system with lasers.

In this context, the hydroxyl radical (OH) in atmospheric reaction was studied. It is an important intermediate in elementary reactions and reacts with the emitted pollutants in the atmosphere.

The method LIF in conjunction with the Time Resolved analysis of the obtained spectra was employed as an analytical tool for the qualitative and quantitative determination of various pollutants in liquids. Specifically, the LIF spectra of various polycyclic hydrocarbons were studied, the identification of anthracene and pyrene in their mixture was achieved. Moreover, the LIF spectra of various products of crude oils were investigated, e.g. unleaded and super unleaded gasoline, kerosene in aquatic solutions, as well as useful results for their quantitative determination are concluded.

The method of laser induced breakdown spectroscopy, which is an extension of LIF-TR, was used as an analytical method for the qualitative and quantitative determination of solid materials, e.g. steel samples, oxides and glass (andesite). All the parameters, which influence the above-mentioned method, were in detail investigated, applying appropriate methodology in order to minimize their impact. The quantitative determination of nickel (Ni), chromium (Cr) and manganese (Mn) in steel alloys was achieved, presenting good correlation results.

In the second part of the thesis, the recently developed method of Reversed Flow-Inverse Gas Chromatography was used in order to study the impact of air pollutants in the surface of solids, targeting on systems presenting special environmental interest. Specifically, the mechanism of adsorption of gases on solids was investigated, as well as the possibility of synergy effects of the air pollutants, through an experimental approach for the first time.

The following systems were studied:

- A. Aliphatic hydrocarbons C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 , C_4H_8 , in the presence or absence of ozone (O_3) on calcium oxide (CaO) and on silicon dioxide (SiO_2)
- B. Aromatic hydrocarbons, C_6H_8 , C_7H_8 , in the presence or absence of nitrogen dioxide (NO_2) on oxides of various metals, PbO, Cr_2O_3 , TiO_2 , ZnO και σε Fe_2O_3
- C. Aliphatic hydrocarbons, C_2H_2 , in the presence or not of nitrogen dioxide (NO_2) on pentelic marble
- D. Nitrogen dioxide (NO_2) on titanium oxide (TiO_2), on pentelic marble and on ceramic

From the obtained results, with the use of an appropriate mathematical model, the following physicochemical quantities are determined, which are dependent on time:

1. The local adsorption energy of the gas on the solid
2. The local adsorption isotherm
3. The probability density function
4. The local monolayer capacity of the adsorbed gas on the solid adsorbent
5. The gas concentration above of the solid adsorbent
6. The energies for lateral interactions

From the time analysis of the physicochemical quantities several useful conclusions can be obtained for every system, particularly for the topography of the active sites as well as for the adsorption types occurred, comparing the experimental data with the respective resulting from theoretical models. Additionally, the occurrence of synergistic effects from the air pollutants is revealed.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

ΜΕΡΟΣ Α

λ_a	μήκος κύματος της μετάβασης,
g_i	στατιστικός παράγοντας βαρύτητας,
A_i	συντελεστής Einstein για την αυθόρμητη εκπομπή,
W_i^a	ενέργεια για το ανώτερο επίπεδο I.
Z^a	συνάρτηση κατανομής,
$N^{(a)}$	ολικός πληθυσμός ειδών a ,
k	σταθερά Boltzmann,
T_e	θερμοκρασία ηλεκτρονίων,
G	γεωμετρικός παράγοντας, που σχετίζεται με τις πειραματικές συνθήκες,
LOD	όριο ανιχνευσιμότητας,
σ_B	σχετική απόκλιση του θορύβου, έξω από το εύρος της υπό εξέταση στοιχειακής γραμμής για το δείγμα με το χαμηλότερο λόγο συγκεντρώσεων,
S	κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης
k'	σταθερά της ταχύτητας για την αντίδραση του OH με την πτητική οργανική ένωση,
k_d	πρώτης τάξης απομείωση του OH, που είναι ο ρυθμός απομείωσής του απουσία διαλύτη,
t	χρόνος καθυστέρησης των δύο laser,

ΜΕΡΟΣ Β

- $Q(p)$ πειραματικά ευρισκόμενη γενική ισόθερμος προσρόφησης ως συνάρτηση της μερικής πίεσης της ουσίας, p .
- $\theta(\varepsilon p)$ τοπικό μοντέλο της προσρόφησης για κάθε σημείο προσρόφησης με ενέργεια, ε .
- H ύψος των χρωματογραφικών κορυφών που προκύπτει από τις αναστροφές της ροής του φέροντος αερίου (cm)
- $f(\varepsilon)$ συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσρόφησης ($\text{mol kJ}^{-1} \text{min}^{-1}$)
- $\varphi(\varepsilon; t)$ συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας ($\text{mol kJ}^{-1} \text{min}^{-1}$)
- c_s^* τοπική (σε σχέση με το χρόνο) συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας, βασισμένη στη μικροσκοπική αντιστρεψιμότητα (mol/g).
- n_s αρχική ποσότητα προσροφημένου αερίου A (mol) στην ισορροπία
- n_A ποσότητα (mol) της ουσίας A, που εισήχθη σαν στιγμιαίος παλμός στο σημείο $y = L_2$
- α_z η διατομή του κενού χώρου στο τμήμα z (cm^2)
- α_s ποσότητα του στερεού προσροφητή ή καταλύτη ανά μονάδα μήκους της κλίνης της στήλης (g/cm)
- y συντεταγμένη μήκους κατά μήκος του τμήματος L_2 (cm)
- c_y συγκέντρωση του αερίου στο τμήμα y (mol/cm^3)
- α_y η οριζόντια διατομή του κενού χώρου στο τμήμα y (cm^2)
- $\delta(y - L_2)$ συνάρτηση δέλτα του Dirac, η οποία περιγράφει τις αρχικές συνθήκες στην κλίνη όταν εισήχθη το αντιδρών σαν στιγμιαίος παλμός στο σημείο $y = L_2$ η ουσία (cm^{-1})
- k_1 τοπική παράμετρος ρόφησης, εκφράζει την τοπική πειραματική ισόθερμο του αερίου στην επιφάνεια του στερεού και η οποία μεταβάλλεται με το χρόνο (s^{-1})
- t χρόνος (s)
- τ ψευδο- μεταβλητή για το χρόνο (s)
- D_2 συντελεστής διάχυσης του αερίου A στο τμήμα L_2 (cm^2/s)
- k_{-1} σταθερά του ρυθμού εκρόφησης από το στερεό (s^{-1})
- k_R λόγος k_1/k_{-1}
- c_s συγκέντρωση του αερίου που προσροφάται στο στερεό σε χρόνο t (mol/g)
- z συντεταγμένη μήκους κατά μήκος του L_1 (cm)
- c_z συγκέντρωση του αερίου στο z (mol/cm^3)
- $c(l', t)$ συγκέντρωση του αερίου στο σημείο δειγματοληψίας $x = l'$ (mol cm^{-3})
- D_1 συντελεστής διάχυσης του αερίου στο L_1 (cm^2/s)
- L_1 μήκος του κενού τμήματος z της στήλης διάχυσης (cm)
- L_2 μήκος του πληρωμένου τμήματος y της στήλης διάχυσης (cm)

M	παράγοντας απόκρισης του ανιχνευτή
g	σταθερά αναλογίας [$\text{cm}/(\text{mol}/\text{cm}^3)$]
k_2	συντελεστής ρυθμού της πιθανής πρώτης τάξης ή ψευδο-πρώτης τάξης επιφανειακής αντίδρασης του προσροφημένου αντιδρώντος (s^{-1})
n_A	ποσότητα της προς προσρόφηση ουσίας (mol)
V_{G1}	όγκος του κενού τμήματος L_1 (cm^3)
V_{G2}	όγκος του κενού τμήματος L_2 (cm^3)
ε	τοπική ενέργεια προσρόφησης (kJ mol^{-1})
ε_M	εξωτερικό πορώδες της στερεάς κλίνης
θ_i	τοπική ισόθερμος προσρόφησης
β	παράμετρος ενέργειας των πλευρικών αλληλεπιδράσεων των προσροφημένων μορίων
ω	ενέργεια πλευρικών αλληλεπιδράσεων
A_s	συνολική επιφάνεια του στερεού (cm^2)
R	σταθερά των τέλειων αερίων
T	απόλυτη θερμοκρασία (K)
M_B	γραμμομοριακή μάζα του αερίου (kg mol^{-1})
SSA	ειδική επιφάνεια ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
c_g	συγκέντρωση του αερίου ρύπου (mol/cm^3)
A_i	προεκθετικοί παράγοντες
B_i	εκθετικοί συντελεστές
$\Theta(p, T)$	ολική πειραματική ισόθερμος ρόφησης
c_{smax}^*	τοπική μέγιστη μονοστρωματική χωρητικότητα ή μέγιστη μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό (mol g^{-1}) ή (mol cm^{-2})
$\theta_i(p, T, \varepsilon)$	προσεγγίσεις της τοπικής ισόθερμου ρόφησης
K	σταθερά Langmuir
k	σταθερά του Boltzmann
h	σταθερά του Planck
$b_g(T)$	συνάρτηση κατανομής περιστροφών και δονήσεων του αερίου μορίου του μη προσροφημένου
$u_s(T)$	συνάρτηση κατανομής του προσροφημένου αερίου μορίου σε όλες τις πιθανές κβαντικές καταστάσεις.

ΜΕΡΟΣ Α

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ

ΜΕΘΟΔΟΥΣ

1. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ LASER

Η ακτινοβολία laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) είναι μία τεχνητή πηγή φωτός, με ιδιότητες που της δίνουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιείται σε μία πληθώρα εφαρμογών. Μερικές από αυτές είναι το διάστημα και οι διαστημικές τηλεπικοινωνίες, όπως επίσης οι επίγειες τηλεπικοινωνίες. Επίσης, ευρύτατη εφαρμογή έχει στη Βιολογία και την Ιατρική, στη Φυσική και τη Χημεία, σε στρατιωτικές εφαρμογές, στη μέτρηση του χρόνου, στην επεξεργασία υλικών, στη μετρολογία, στην τρισδιάστατη απεικόνιση και στην ολογραφία, ενώ από παλιά χρησιμοποιούνταν στη δημιουργία οπτικών εφέ.

Μεγάλη εφαρμογή βρίσκουν τα laser σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Μία περιοχή που καλύπτουν είναι εκείνη της παρακολούθησης και καταγραφής (monitoring-recording) διαφόρων φαινομένων στο περιβάλλον. Η μέτρηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, η ανίχνευση εκρηκτικών και άλλων επικίνδυνων ουσιών, η καταγραφή της ρύπανσης υδάτινων αποδεκτών είναι μερικά αντιπροσωπευτικά πεδία που έχει διαδοθεί η χρήση των laser.

Η ακτινοβολία laser χρησιμοποιείται εκτεταμένα στο πεδίο της φασματοσκοπίας για ερευνητικούς σκοπούς. Έχει μία σειρά τυπικών χαρακτηριστικών που την καθιστούν βασικό εργαλείο. Μερικά από αυτά είναι:

α) Υψηλή πυκνότητα ενέργειας (ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας), που είναι πλεονέκτημα για πολυφωτονικές διεργασίες, με αποτέλεσμα να την καθιστούν σημαντική σε εφαρμογές, όπως η μη γραμμική φασματοσκοπία (nonlinear spectroscopy), η φασματοσκοπία κορεσμού (saturation spectroscopy), η φασματοσκοπία Raman και στην αποδόμηση υλικών με επακόλουθη δημιουργία πλάσματος. (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). Επίσης βοηθάει στην αύξηση της ευαισθησίας για αναλυτικούς σκοπούς.

β) Μονοχρωματικότητα, που επιτρέπει την υψηλή ανάλυση (resolution), δηλαδή την επιλογή συγκεκριμένης ενεργειακής κατάστασης προς διέγερση, γεγονός που έχει εφαρμογή στη φασματοσκοπία, στο διαχωρισμό ισοτόπων, στη δυναμική αντιδράσεων (reaction dynamics) μεταξύ καταστάσεων, κ.α.

γ) Κατευθυνόμενη (collimated) ακτίνα, που έχει σχετικά μεγάλο μήκος διαδρομής χωρίς ιδιαίτερη απόκλιση, με εφαρμογές στη μετρολογία, σε συστήματα LIDAR, κ.α.

δ) Συνάφεια, που έχει το πλεονέκτημα της συμβολής σε ειδικές εφαρμογές, π.χ. στη μονοχρωματική ολογραφία.

ε) Παλμική (εξαρτώμενη από το μηχανισμό παραγωγής της ακτινοβολίας), σε ένα ευρύ φάσμα διάρκειας παλμών, που επιτρέπει την ακριβή χρονική μέτρηση διέγερσης και χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση γρήγορων αντιδράσεων, σε φαινόμενα επαναφοράς στην ισορροπία (relaxation) και σε μεταφορά ενέργειας (Song et al., 2002), στη μετρολογία, όπως στη μέτρηση αποστάσεων για στρατιωτικούς και άλλους σκοπούς.

1.1 LIF-TR ΣΤΑ ΑΕΡΙΑ

Ένας επιστημονικός τομέας στον οποίο χρησιμοποιούνται τα laser είναι η μελέτη των ατμοσφαιρικών αντιδράσεων, διότι παρέχουν τη δυνατότητα να διερευνηθούν μηχανισμοί στοιχειωδών αντιδράσεων, πολλές από τις οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στη λειτουργία της βιόσφαιρας του πλανήτη μας. Επίσης, μελετώνται ευρύτατα αντιδράσεις καύσης, όπου εξετάζονται και πάλι στοιχειώδεις αντιδράσεις και όλες εκείνες οι παράμετροι που καθορίζουν την εξέλιξή τους.

Τα τελευταία 35 περίπου χρόνια τα laser χρησιμοποιούνται εκτενώς στην έρευνα με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα. Η εξέταση της μείωσης της συγκέντρωσης του όζοντος στη στρατόσφαιρα, το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η προσπάθεια αύξησης της απόδοσης των κινητήρων καύσης και μείωσης των εκπομπών τους, καθώς και άλλες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα της γης και οδηγούν σε ρύπανσή της, είναι μερικά από τα πεδία, όπου τα laser βρίσκουν εφαρμογή. Αν και πολλά επιστημονικά δεδομένα για τα ανωτέρω αντικείμενα είναι ήδη γνωστά, οι επιστήμονες συνεχίζουν να εξετάζουν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια τη “χημεία” των διαδικασιών αυτών.

Ειδικότερα, πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds) εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από διάφορες ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές, όπως είναι η καύση και εξάτμιση καυσίμων, εξάτμιση διαλυτών και διάφορες βιογενείς διεργασίες. Όταν οι παραπάνω ενώσεις απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ως οργανικοί και ανόργανοι ατμοσφαιρικοί ρυπαντές μπορούν να υποστούν ένα πλήθος από σύνθετες αλληλεπιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα κατά το χρόνο παραμονής τους στην ατμόσφαιρα και προκύπτουν νέα προϊόντα μέσω φυσικών, χημικών και φωτοχημικών διεργασιών. Αυτές οι διεργασίες επηρεάζουν τη φύση της κατακράτησης των ρυπαντών σε μία δεξαμενή, όπου μετατρέπονται, ακινητοποιούνται και συλλέγονται.

Οι διεργασίες μείωσης των οργανικών ενώσεων, που εκπέμπονται ή και δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα από τις ατμοσφαιρικές φωτοοξειδώσεις με πρόδρομες οργανικές ενώσεις, είναι σχετικά καλά μελετημένες. Σε αντίθεση, οι μηχανισμοί αντίδρασης και τα προϊόντα, που δημιουργούνται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, όπου υπεισέρχονται οι ρίζες OH και NO₃ με πιθανότητα φωτόλυσης, είναι πολύ λιγότερο κατανοητοί και χρειάζονται περαιτέρω διερεύνηση.

Το OH παίζει βασικό ρόλο στη χημεία της ατμόσφαιρας και στις αντιδράσεις καύσης. Στην τροπόσφαιρα, η κύρια αιτία για την εξαφάνιση της πλειονότητας των οργανικών ενώσεων (που εκπέμπονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές) είναι η αντίδρασή τους με τη ρίζα του OH. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητο να είναι γνωστές οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων του OH με αρκετή ακρίβεια, ώστε να μπορεί να εκτιμηθεί ο χρόνος ζωής στην τροπόσφαιρα των οργανικών αυτών ενώσεων.

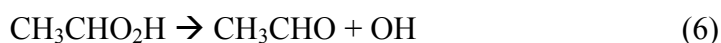
Οι οξυγονούχες ενώσεις αποτελούν ένα σημαντικό τμήμα των πτητικών οργανικών υδρογονανθράκων (VOC's), που χρησιμοποιούνται ως οργανικοί διαλύτες και ως πρόσθετα στην αμόλυβδη βενζίνη, για να αυξηθεί ο αριθμός οκτανίου. Ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα λόγω εξάτμισης και μειώνονται στην τροπόσφαιρα σχεδόν αποκλειστικά μέσω αντιδράσεων με τις ρίζες του υδροξυλίου (OH). Αυτές οι αντιδράσεις θεωρούνται ότι πραγματοποιούνται με αφαίρεση ατόμων H από τις ομάδες $-CH-$, $-CH_2-$ ή $-CH_3$ και ακολουθεί άμεσα προσθήκη οξυγόνου (O_2) στη δημιουργημένη ρίζα. Η προκύπτουσα ρίζα υπεροξειδίου θα μετατρέψει το NO σε NO_2 , το οποίο φωτοδιασπάται για την παραγωγή όζοντος στην τροπόσφαιρα. Σε επόμενα στάδια μπορούν να παραχθούν αλδεύδες και άλλες οξυγονούχες οργανικές ενώσεις, που αποτελούν συστατικά του φωτοχημικού νέφους στις αστικές περιοχές. Ξεκινώντας από απλές πτητικές οργανικές ενώσεις και οξείδιο του αζώτου, γίνονται προσπάθειες για την ταυτοποίηση των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων της φωτοχημικής αντίδρασης. Συσχετίζονται προς τούτο οι εργαστηριακές μελέτες, που περιλαμβάνουν χημική και κινητική μοντελοποίηση για τον ατμοσφαιρικό έλεγχο. Με βάση τις υπολογιστικά προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις και θεωρητικούς χρόνους ημιζωής, είναι εφικτό να προβλεφθούν φυσικοχημικά ενδιάμεσα.

Η ρίζα του OH είναι πάρα πολύ σημαντικό ενδιάμεσο, διότι εκκινεί την οξειδωση των VOC's. Κάθε αντίδραση που οδηγεί σε σχηματισμό κάποιας ρίζας OH ή HO_2^- προκαλεί στη συνέχεια παραγωγή ριζών OH μέσω της αντίδρασης αρχικά:

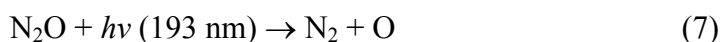


που καθορίζει την τύχη της ρίζας HO_2^- . Οι ρίζες του OH δημιουργούνται από τις ακόλουθες αντιδράσεις:





Ένα άλλο παράδειγμα αποτελεί η αντίδραση του μεθανίου (CH_4) με τη ρίζα του OH . Το μεθάνιο είναι ο απλούστερος υδρογονάνθρακας. Είναι πολύ σημαντικό αέριο στην περιβαλλοντική χημεία, διότι είναι το κύριο προϊόν της αναερόβιας βιοαποικοδόμησης, όπως είναι η αναερόβια χώνευση στην ιλύ και σε άλλα οργανικά απορρίμματα. Ακόμα, αποτελεί το κυριότερο συστατικό του φυσικού αερίου. Θεωρείται σημαντικό αέριο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η συγκέντρωσή του στην στρατόσφαιρα επηρεάζει το θερμικό ισοζύγιο της γης και συνεπακόλουθα τη θερμοκρασία της. Το κύριο κανάλι μείωσης του ατμοσφαιρικού μεθανίου είναι η αντίδρασή του με τη ρίζα του OH . Αυτή η αντίδραση αποτελεί επίσης τον έναν από τους δύο κυριότερους μηχανισμούς αλυσωτής αντίδρασης στην καύση του μεθανίου. Σε ειδικό αντιδραστήρα γίνεται εισαγωγή των αερίων N_2O , H_2O , CH_4 , He , με κατάλληλες συγκεντρώσεις. Η παραγωγή της ρίζας του υδροξυλίου γίνεται με φωτόλυση μίγματος $\text{N}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, που ακτινοβολείται με ακτινοβολία από ArF excimer laser, στα 193 nm. Σ' αυτό το μήκος κύματος διασπάται μόνο το N_2O :



Το διεγερμένο άτομο του O αντιδρά με το H_2O και δίνει τη ρίζα του OH :



Μέρος του OH αντιδρά με το CH_4 :



Το OH που δεν αντέδρασε, διεγείρεται από την ακτινοβολία ενός dye laser στα 282 nm. Το dye laser αντλείται από laser Nd:YAG που εκπέμπει ακτίνα στα 532 nm (δεύτερη αρμονική της ακτινοβολίας στα 1,064 μm). Το OH παρουσιάζει φθορισμό (LIF) στα 308 nm, και ο πληθυσμός του υπολογίζεται από την ένταση της ακτινοβολίας κατά το φθορισμό του.

Η διαφορά του OH που δεν αντέδρασε με το CH₄ από την αρχική ποσότητα, που είχε παραχθεί με τη φωτόλυση, αντιστοιχεί στη συγκέντρωση του OH που αντέδρασε με το CH₄. Με κατάλληλη ανάλυση του "φθορισμού στο χρόνο", και δεχόμενοι ότι η αντίδραση του OH με το CH₄ είναι 1^{ης} τάξεως, υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

Η παραπάνω μεθοδολογία ακολουθείται για την κινητική μελέτη και άλλων στοιχειωδών αντιδράσεων, παρέχοντας ένα ισχυρό εργαλείο για την εμβάθυνση στη μελέτη ατμοσφαιρικών διεργασιών.

1.1.1 LIDAR

Η τεχνική LIDAR (Light Detection and Ranging) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των κυριότερων ατμοσφαιρικών ρύπων (1 μέτρηση / 10 m²), σε εκτενείς γεωγραφικές περιοχές (~30-100 km²), από ένα και μόνο σημείο. Ακόμα, επιτρέπει τη μέτρηση παραμέτρων της ατμόσφαιρας, κατά μήκος της διεύθυνσης διάδοσης της ακτίνας laser.

Οι τρεις κύριοι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και της ατμόσφαιρας, βάσει των οποίων αναπτύχθηκαν οι διάφορες τεχνικές LIDAR, είναι: η σκέδαση, η απορρόφηση και ο φθορισμός.

Η βασική διάταξη ενός LIDAR αποτελείται από ένα παλμικό laser, το οποίο εκπέμπει μονοχρωματική ακτινοβολία (σε ένα ή περισσότερα μήκη κύματος ταυτόχρονα) προς τη μελετούμενη ατμόσφαιρα. Το οπισθοσκεδαζόμενο σήμα LIDAR συλλέγεται από ένα τηλεσκόπιο, αφού προηγουμένως έχει αναλυθεί από σειρά φίλτρων συμβολής ή/και μέσω ενός ολογραφικού φράγματος, εστιάζεται στην είσοδο ανιχνευτών (φωτοπολλαπλασιαστές ή φωτοδιόδοι πυριτίου). Εκεί μετατρέπεται από οπτικό σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο ακολούθως ενισχύεται και ψηφιοποιείται μέσω ενός αναλογικού / ψηφιακού μετατροπέα. Στη συνέχεια, το σήμα LIDAR αποθηκεύεται και επεξεργάζεται, με στόχο τον υπολογισμό της χωρικής κατανομής του μετρούμενου αέριου ρύπου.

Σε αστικές περιοχές με έντονη ρύπανση, οι μηχανισμοί που προκαλούν απώλεια της διαδιδόμενης σε αυτές ακτινοβολίας laser είναι κυρίως η σωματιδιακή και μοριακή σκέδαση (σκέδαση Mie, Rayleigh, Raman), καθώς και η σωματιδιακή και ατομική / μοριακή απορρόφηση.

1.2 LIF-TR ΣΤΑ ΥΓΡΑ

1.2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ TR - LIF

Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον παρουσιάζει σοβαρές δυσκολίες διότι βασίζεται κυρίως σε αναλυτικές τεχνικές και μεθόδους που υλοποιούνται στο εργαστήριο.

Έχουν παράλληλα αναπτυχθεί συστήματα τηλεμέτρησης των ρύπων (Remote Sensing Techniques ή RST), όπως τα Side Looking Airborne Radar (SLAR), Synthetic Aperture Radar (SAR), τα Scanner Systems (SS) με ακτινοβολία στο υπέρυθρο ή στο υπεριώδες, ενώ ήδη δοκιμάζονται τεχνικές βασισμένες στο φθορισμό, αντίστοιχες με τα ατμοσφαιρικά LIDAR (Anderson et al., 1987).

Για την ανίχνευση ρυπογόνων ενώσεων, κυρίως πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων αργού πετρελαίου, έχει αναπτυχθεί η μέθοδος του Επαγόμενου με Laser Φθορισμού (Laser Induced Fluorescence), η οποία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, διότι με μία απλή οργανολογία μπορεί να επιτευχθεί ανάλυση ρυπογόνων ενώσεων in situ. Ειδικότερα, σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές, απαιτεί πολύ μικρή ποσότητα δείγματος, είναι πολύ γρήγορη στην εκτέλεση, έχει υψηλή ευαισθησία, απλή στη χρήση και δίνει τη δυνατότητα για in situ μετρήσεις, όπως επίσης και για μετρήσεις σε απόσταση (remote sensing) (Hussein and Marzouk, 2015).

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) αποτελούνται από δύο ή περισσότερους δακτυλίους, που περιέχουν μόνο άτομα άνθρακα (C) και υδρογόνου (H), βρίσκονται δε παντού και έχει αποδειχθεί ότι έχουν καρκινογόνες ιδιότητες. Είναι συνήθεις υδατικοί ρυπαντές, όπου βρίσκονται περισσότερο με τη μορφή συσσωμάτων παρά σε διαλυμένη μορφή. Παράγονται από ατελή καύση, πυροσύνθεση, πυρόλυση υδρογονανθράκων και εκπέμπονται στο περιβάλλον τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές (Rasouli et al., 2016).

Σύμφωνα με τη μέθοδο TR-LIF καταγράφεται το φάσμα φθορισμού μίας ένωσης, αμέσως μετά τη διέγερσή της με ακτινοβολία laser, μέσα σε ένα παράθυρο (πύλη-gate) στο χρόνο. Το φάσμα εκπομπής φθορισμού κάθε ουσίας είναι το δακτυλικό της αποτύπωμα (fingerprint), όπου με κατάλληλη επεξεργασία του μπορεί να επιτευχθεί ποιοτική και ποσοτική ανάλυση.

Ο χρήστης μπορεί να επιλέξει τόσο τη χρονική στιγμή έναρξης της καταγραφής του φθορισμού, μετά τη διέγερση του δείγματος με ακτινοβολία laser, όσο και σε ποιο χρονικό διάστημα θα καταγραφεί, ορίζοντας μία πύλη (ένα παράθυρο), ενώ στον υπόλοιπο χρόνο δεν καταγράφεται κανένα σήμα.

Με την παραπάνω μέθοδο λύνεται το πρόβλημα της αλληλεπικάλυψης φασμάτων αποδιέγερσης διαφόρων ενώσεων, ιδιαίτερα των πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων, όταν αυτές εμφανίζονται σε μίγμα. Επειδή ο ρυθμός αποδιέγερσης των διαφόρων ουσιών (μέσος χρόνος ζωής του επαγόμενου με laser φθορισμού, LIF) είναι διαφορετικός για κάθε ένωση, είναι δυνατόν με την ανάλυση του φάσματος στο χρόνο να γίνει ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός στα μίγματά τους.

Η μέθοδος εφαρμόζεται με τη μεταφορά πραγματικών δειγμάτων στο εργαστήριο, όπου ύστερα από τη σχετική προεργασία με μεθόδους της Αναλυτικής Χημείας, γίνεται η καταγραφή των φασμάτων LIF. Από το 1984, η UNESCO χρησιμοποιεί μια εργαστηριακή μέθοδο, στην οποία γίνεται καταγραφή των φασμάτων LIF, αφού πρώτα το δείγμα εκχυλιστεί με εξάνιο.

Παρόλο που η μέθοδος δίνει ταχύτατα αποτελέσματα, ένα σημαντικό μέρος της αρχικής πληροφορίας χάνεται κατά τη φάση της προετοιμασίας του δείγματος, λόγω της ύπαρξης πτητικών ενώσεων.

Η ανάγκη να αποφευχθεί η κλαστική εργαστηριακή διαδικασία, καθώς επίσης και να πραγματοποιούνται μετρήσεις πεδίου (in situ) οδηγεί στην εφαρμογή της μεθόδου με παράλληλη χρήση οπτικών ινών. Με τον τρόπο αυτό, κατά τη διεξαγωγή μετρήσεων πεδίου, η ακτινοβολία laser που διεγείρει το εξεταζόμενο δείγμα, μεταφέρεται μέσω οπτικής ίνας, από τη συσκευή που παράγει την ακτινοβολία laser κατευθείαν στο δείγμα. Το φάσμα εκπομπής του δείγματος (LIF) συλλέγεται επίσης από δεύτερη οπτική ίνα (ή με κατάλληλη διαμόρφωση από την πρώτη οπτική ίνα), οδηγείται προς το ανιχνευτικό σύστημα για καταγραφή και ανάλυση. Έτσι προσδίδονται δύο σοβαρά πλεονεκτήματα στη μέθοδο LIF, που διευκολύνουν τις μετρήσεις πεδίου. Πρώτον, η οπτική ίνα επιτρέπει τη μεταφορά της ακτινοβολίας laser σε οποιοδήποτε σημείο, αίροντας τον περιορισμό που θέτει η ευθύγραμμη διάδοση του φωτός (περιορισμός που μέχρι σήμερα ξεπερνούσαν με τη χρήση κατόπτρων κ.ο.κ.). Με τον τρόπο αυτό δίνεται η δυνατότητα μετρήσεων σε οποιοδήποτε βάθος και απεικόνισης της χωρικής κατανομής της ρύπανσης. Δεύτερον, με την οπτική ίνα επιτυγχάνεται η μεταφορά της ακτινοβολίας laser στον προορισμό της, χωρίς ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον. Τα ίδια ισχύουν και για το συλλεγόμενο φθορισμό.

Με τη χρήση της οπτικής ίνας καθίσταται δυνατόν να ακτινοβοληθεί δείγμα, που υπό άλλες συνθήκες θα ήταν δύσκολη η διέγερσή του με ακτινοβολία laser, λόγω δυσκολίας πρόσβασης στο δείγμα, όπως όταν κατευθύνεται στο υπέδαφος, μέσα σε λίμνη ή θάλασσα, επίσης και σε μεγάλο βάθος. Επιτυγχάνεται έτσι η μετατροπή της μεθόδου LIF σε μετρητική διαδικασία πεδίου, μεταφέροντας την ακρίβεια και ευαισθησία της εργαστηριακής χρήσης των laser στο χώρο της ρύπανσης.

Χρησιμοποιώντας κατάλληλη οργανολογία μέρος του συνολικού φθορισμού μπορεί να καταγραφεί μέσα σε παράθυρο (πύλη) στο χρόνο, ώστε να επιτευχθεί χρονική ανάλυσή του (time-resolved), είτε αμέσως μετά από τη διέγερση με την ακτινοβολία laser είτε σε μεταγενέστερο χρόνο. Ο λόγος που χρησιμοποιείται η ανάλυση του σήματος στο χρόνο οφείλεται στο ότι όταν καταγράφεται το πρώτο μέρος του φθορισμού, το προκύπτον φάσμα προέρχεται από την αποδιέγερση των συστατικών που έχουν μικρούς χρόνους αποδιέγερσης (χρόνοι ημιζωής). Για το δεύτερο μέρος του φθορισμού, το φάσμα εκπομπής αντιστοιχεί σε συστατικά που έχουν μεγάλους χρόνους αποδιέγερσης. Επιτυγχάνεται έτσι η ανάλυση μιγμάτων, όπου τα συστατικά τους έχουν διαφορετικούς χρόνους αποδιέγερσης.

Κρίσιμες παράμετροι για την επιτυχή εφαρμογή της μεθόδου είναι:

- η επιλογή του σωστού μήκους ακτινοβολίας laser για τη διέγερσή του υπό εξέταση δείγματος
- η σωστή επιλογή της θέσης του χρονικού παραθύρου (πύλης) για την καταγραφή του φάσματος φθορισμού
- η συσχέτιση των φασμάτων φθορισμού LIF με τους χρόνους ημιζωής των ρύπων
- η πλήρης εργαστηριακή καταγραφή των φασμάτων των ελεγχόμενων ουσιών

Αρκετές ερευνητικές ομάδες ασχολούνται με τη μέθοδο LIF και την εφαρμογή της σε αναλύσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Η ερευνητική ομάδα του Lieberman χρησιμοποιεί laser αζώτου (με παλμό διάρκειας 3 ns, ενέργειας 300 μJ) για τη διέγερση μέσω οπτικής ίνας από χαλαζία (μήκους 10 m και διαμέτρου 0.325 mm) δειγμάτων θαλασσιού ύδατος, με τη συσκευή να είναι τοποθετημένη πάνω σε πλοίο, στη θαλάσσια περιοχή μεταξύ των ακτών της Καλιφόρνιας και των νήσων Χαβάη, όπου αποβάλλονται διάφοροι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), με συγκέντρωση 1 mg/L. Η τυπική διάρκεια των μετρήσεων είναι 2 λεπτά (Inman et al., 1990).

Μία ρωσική ερευνητική ομάδα με επικεφαλής τον Fadeev αποδεικνύει ότι το μήκος κύματος ακτινοβολίας laser 266 nm ($4^{\text{η}}$ αρμονική του laser Nd:YAG) δίνει καλύτερα αποτελέσματα στην αποδιέγερση δειγμάτων σε μετρήσεις πεδίου (Fillipova et al., 1993). Η καταγραφή φασμάτων LIF, από δείγματα που προέρχονται από εκχύλιση τους με εξάνιο, πραγματοποιείται με δύο διαφορετικά μήκη κύματος, 310 nm και 266 nm. Προκύπτουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στα λαμβανόμενα φάσματα φθορισμού. Η διέγερση με ακτινοβολία laser μήκους κύματος 266 nm διαχωρίζει κατ' αρχήν τις αρωματικές ενώσεις σε βασικές ομάδες. Επίσης εκτελούνται ποσοτικές μετρήσεις σε δείγματα από ακτές της Μαύρης Θάλασσας, δίνοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η διάρκεια του χρόνου μέτρησης είναι 15 min, ενώ μετριοούνται συγκεντρώσεις έως 0,5 mg/L. Οι προσπάθειες επικεντρώνονται στην ανάλυση του φάσματος, ως σύνθεση επιμέρους φασμάτων, με τη χρήση κατάλληλων αλγορίθμων.

Η ερευνητική ομάδα του Niessner από το Κίελο της Γερμανίας προτείνει έναν κινητό σταθμό για τον *in situ* ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό πετρελαιοειδών (Niessner et al., 1991). Πραγματοποιεί μετρήσεις σε περιοχή δίπλα από ένα πρατήριο υγρών καυσίμων. Οι μέσοι χρόνοι ανίχνευσης κυμαίνονται στο 1 min, όπου ανιχνεύονται ποσότητες ρυπογόνων ουσιών της τάξεως των 370 mg/kg εδάφους, σε βάθος ενός μέτρου. Η ελάχιστη περιεκτικότητα που μετρείται είναι 0,5 mg/kg εδάφους. Η ίδια ομάδα προτείνει μεθοδολογία ακριβούς, *in situ*, ποσοτικού προσδιορισμού πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (Schade & Bublitz, 1993).

Γίνεται χρήση διαφόρων μηκών κύματος ακτινοβολίας laser για επιλεκτική απορρόφηση, βρίσκοντας εφαρμογή στον ποιοτικό προσδιορισμό διαφόρων τύπων αργού, που κατηγοριοποιούνται με βάση το κατά API ειδικό βάρος, το ιξώδες, την περιεκτικότητα σε θείο (S) και σε ασφαλτένια (El Hussein and Marzouk, 2015). Ελαφρύ αργό, με μεγάλο κατά API ειδικό βάρος εμφανίζει δυνατές σε ένταση και στενές περιοχές εκπομπής, εν αντιθέσει με αργό υψηλού ιξώδους, χαμηλού API, που παρουσιάζει χαμηλότερης έντασης και φαρδιάς έκτασης περιοχές εκπομπής (Downare & Mullins, 1995).

Διαπιστώνεται επομένως ότι, η ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων σε υδατικό περιβάλλον με χρήση φθορισμού από διέγερση με ακτινοβολία laser, παρέχει δυνατότητα για ταχύ και αξιόπιστο προσδιορισμό. Ο συνδυασμός των laser με τη χρήση οπτικών ινών πολλαπλασιάζει αυτές τις δυνατότητες. Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζεται σύγκριση των εργαστηριακών τεχνικών με την τεχνική TR-LIF, όταν στην τελευταία χρησιμοποιούνται και οπτικές ίνες.

Πίνακας 1.1: Σύγκριση εργαστηριακών μεθόδων και μεθόδων με laser

Παράμετροι	Μέθοδος LIF	Εργαστηριακές Τεχνικές
Χρόνος Εκτέλεσης Μέτρησης	1-20 min	1 μέρα - 1 μήνα
Εξάρτηση από Αντιπροσωπευτικότητα Δείγματος	OXI	ΝΑΙ
Ποιοτικός Προσδιορισμός	ΝΑΙ	ΝΑΙ
Ποσοτικός Προσδιορισμός	ΝΑΙ	ΝΑΙ
Αλλοίωση Μετρήσεων από Χρόνο Παραμονής σε Υδατικό Περιβάλλον	ΜΙΚΡΗ ΩΣ ΜΕΤΡΙΑ	ΜΕΤΡΙΑ ΩΣ ΜΕΓΑΛΗ, ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ
Εύρεση Χωρικής Κατανομής	ΝΑΙ	OXI

Ο συνδυασμός της ακτινοβολίας laser με οπτικές ίνες μειώνει σημαντικά το χρόνο εκτέλεσης μέτρησης, το δε αποτέλεσμα δεν επηρεάζεται από την αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος και την παραμονή του στο υδατικό περιβάλλον, καθιστώντας αυτή τη μέθοδο πολύ ευέλικτη. Πλεονεκτεί ακόμη σε σχέση με άλλες τεχνικές στα ακόλουθα σημεία:

- στη δυνατότητα για μετρήσεις πεδίου, in situ, και καταγραφή σε πραγματικό χρόνο, in real time monitoring
- στον ελάχιστο απαιτούμενο χρόνο μετρήσεων
- στην δυνατότητα on line μετάδοσης των αποτελεσμάτων σε απόσταση
- στο ότι μπορεί να δράσει συμπληρωματικά με άλλες τεχνικές ελέγχου, με αποτέλεσμα τον ολοκληρωμένο έλεγχο της θαλάσσιας ρύπανσης

1.3 LIBS ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ

1.3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ LIBS

Η χρήση της αναλυτικής τεχνικής φασματοσκοπίας πλάσματος με επαγόμενο φθορισμό από ακτινοβολία laser, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), όπου αναφέρεται και ως laser-induced plasma spectroscopy (LIPS), γνώρισε ιδιαίτερη άνθηση από τις αρχές της δεκαετίας του 1990, ιδιαίτερα στη δεκαετία του 2000, χρησιμοποιούμενη σε πλήθος εφαρμογών. Θεωρείται από πολλούς ότι είναι η πιο πολύπλευρη σε δυνατότητες αναλυτική τεχνική για στοιχειακή ανάλυση, από αυτές που εφαρμόζονται. Εκτός από μία τεχνική στοιχειακής ανάλυσης, η χρήση της επεκτείνεται και για τον προσδιορισμό μικρών μορίων (Cremers and Chini, 2009).

Πρωτοεμφανίζεται στις αρχές της δεκαετίας του 1960, και είναι η παλαιότερη τεχνική φασματοσκοπίας, που χρησιμοποιεί υψηλής ισχύος παλμούς ακτινοβολίας laser. Μία σύντομη περιγραφή της είναι ότι: ένας παλμός υψηλής ισχύος ακτινοβολίας laser εστιάζεται στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού, όπου με την αποδόμησή του (ablation) δημιουργεί πλάσμα (plasma), που είναι σύντομο σε χρονική διάρκεια (διάρκειας τάξεως μερικών μs), υψηλής θερμοκρασίας (μερικών δεκάδων χιλιάδων K) και υψηλής πυκνότητας (10^{16} - 10^{19} cm⁻³). Η βασική αρχή της LIBS είναι ίδια με εκείνη των συμβατικών μεθόδων φασματοσκοπίας εκπομπής πλάσματος. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από διεγερμένα / ιονισμένα είδη στο πλάσμα αναλύεται φασματικά. Τα μεμονωμένα ουδέτερα άτομα και / ή ατομικά ιόντα στον όγκο του πλάσματος ταυτοποιούνται και υπολογίζονται από τα χαρακτηριστικά τους μήκη κύματος εκπομπής και την ένταση των γραμμών αυτών, αντίστοιχα (Khater, 2013).

Τα κύρια πλεονεκτήματα που καθιστούν την LIBS μία πολλά υποσχόμενη δυνητικά αναλυτική τεχνική είναι (Washburn, 2015):

- Απλότητα στη χρήση
- Έλλειψη προετοιμασίας δείγματος για την ανάλυση αερίων, υγρών και στερεών
- Εκτέλεση μετρήσεων σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα
- Ταυτόχρονη ανίχνευση πολλών στοιχείων
- Χωρική ανάλυση επιφανειών
- Δυνατότητα να ανιχνεύει στοιχεία με μεγάλο και μικρό (Z) ατομικό αριθμό
- Καλή ευαισθησία για πολλά προσδιοριζόμενα στοιχεία

- Απαιτείται μόνο οπτική πρόσβαση στο στόχο-δείγμα
- Μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής σε μετρήσεις πεδίου κάτω από πολύ αντίξοες συνθήκες, με χρήση οπτικών ινών

Τα παραπάνω πλεονεκτήματα επιτρέπουν στην τεχνική LIBS να βρίσκει εφαρμογές όχι μόνο σε εργαστηριακές συνθήκες, αλλά και σε αναλύσεις πεδίου, που δεν είναι εφικτό να πραγματοποιηθούν με συμβατικές αναλυτικές μεθόδους (Cremers and Chinni, 2009).

Έμφαση δίνεται επίσης στην ανάπτυξη φορητών διατάξεων LIBS (Σχήμα 1.1). Μικρές σε μέγεθος και σε βάρος, εύκολα μεταφερόμενες διατάξεις, που στοχεύουν σε μία πλήρως λειτουργική συσκευή τόσο για αναλύσεις πεδίου, όσο και για χρήση στον ποιοτικό έλεγχο βιομηχανικών διεργασιών, όπως είναι η παραγωγή πολυμερών και χαλύβων (Cremmers and Chinni, 2009).



Σχήμα 1.1: Φορητή συσκευή LIBS.

Ως αναλυτική τεχνική ενέχει περιορισμούς. Η βασική δυσκολία στη χρήση του LIBS είναι η εξαγωγή αξιόπιστων ποσοτικών μετρήσεων στοιχειακής ανάλυσης. Μία σειρά από παράγοντες κατά την εκτέλεση της τεχνικής αυτής επηρεάζουν σημαντικά τη λήψη αποτελεσμάτων με ακρίβεια και αξιοπιστία, στοιχείο που δεν της επιτρέπει να

ικανοποιήσει πάντοτε απαιτήσεις ανάλυσης. Αναζητούνται τρόποι και μεθοδολογίες που θα περιορίζουν σημαντικά την επίδραση των παραπάνω παραγόντων, όπως παρουσιάζονται και στο πειραματικό μέρος της διατριβής.

Έτερο θέμα αποτελεί η αντιπροσωπευτική δειγματοληψία. Όπως προαναφέρθηκε, ένα από τα πλεονεκτήματα της τεχνικής LIBS είναι ότι δεν απαιτεί προετοιμασία του δείγματος, που επιτρέπει να εφαρμοστεί με επιτυχία σε ομογενή από άποψη σύνθεσης υλικά. Όσον αφορά τα ετερογενή, όπως είναι πετρώματα, μεταλλικά υλικά, υλικά με επιστρώσεις, οι διαφορές συγκέντρωσης στο δείγμα αλλά και στην επιφάνειά του οδηγούν στη χρήση μεγάλου αριθμού παλμών, πρώτα για τον καθαρισμό της επιφάνειας, όσο και για την εξαγωγή μέσων τιμών. Αποτελεί όμως θέμα διερεύνησης πότε μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική η διαδικασία δειγματοληψίας.

Η χρήση της σε αναλύσεις πεδίου, *in situ*, παρουσιάζει διάφορα θέματα εφαρμογής (όπως είναι η γεωμετρία π.χ. η βέλτιστη απόσταση φακού – δείγματος), που επηρεάζουν τις εμφανιζόμενες εντάσεις των φασματικών γραμμών και ως εκ τούτου τους λόγους περιεκτικότητας των στοιχείων, άρα τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων κατά την ανάλυση του δείγματος. Γενικά μέχρι σήμερα οι συμβατικές μέθοδοι ανάλυσης, που απαιτούν προετοιμασία κατά τη δειγματοληψία και αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες ανάλυσης δίνουν καλύτερα αποτελέσματα από την LIBS. Το στοιχείο αυτό υποδηλώνει ότι η χρήση της LIBS για κάθε εφαρμογή χωριστά χρειάζεται να μελετάται διεξοδικά, λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες κάτω από τις οποίες αναλύεται το δείγμα αλλά και την ποιότητα των παραγόμενων αποτελεσμάτων (Cremers and Chini, 2009).

1.3.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ LIBS

Η χρήση της LIBS ως αναλυτικής τεχνικής είναι ευρέως διαδεδομένη, τόσο στην ανάπτυξη συστημάτων για συγκεκριμένες εφαρμογές, όσο και σε μελέτες νέων ερευνητικών κατευθύνσεων.

Η ακτινοβολία της επιφάνειας με κατάλληλα εστιασμένη ακτινοβολία laser σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, λ , οδηγεί στη δημιουργία μοναδικού παραγόμενου πλάσματος για την ατομική φασματοσκοπία εκπομπής, στοιχείο που δίνει σημαντικές δυνατότητες στην LIBS.

Πρώτον, ο παλμός της ακτινοβολίας laser προετοιμάζει και διεγείρει το δείγμα ταυτόχρονα, λόγω των υψηλών τιμών χρησιμοποιούμενης πυκνότητας ισχύος, 10^8 -

10^{10} W/cm² για τα στερεά, ώστε να ξεκινήσει η δημιουργία πλάσματος. Πριν και κατά τη δημιουργία του πλάσματος, ένα μέρος του υλικού αποδομείται και εξαερώνεται, παράγοντας άτομα που διεγείρονται στο πολύ θερμό πλάσμα (~8.000K, αρχικά).

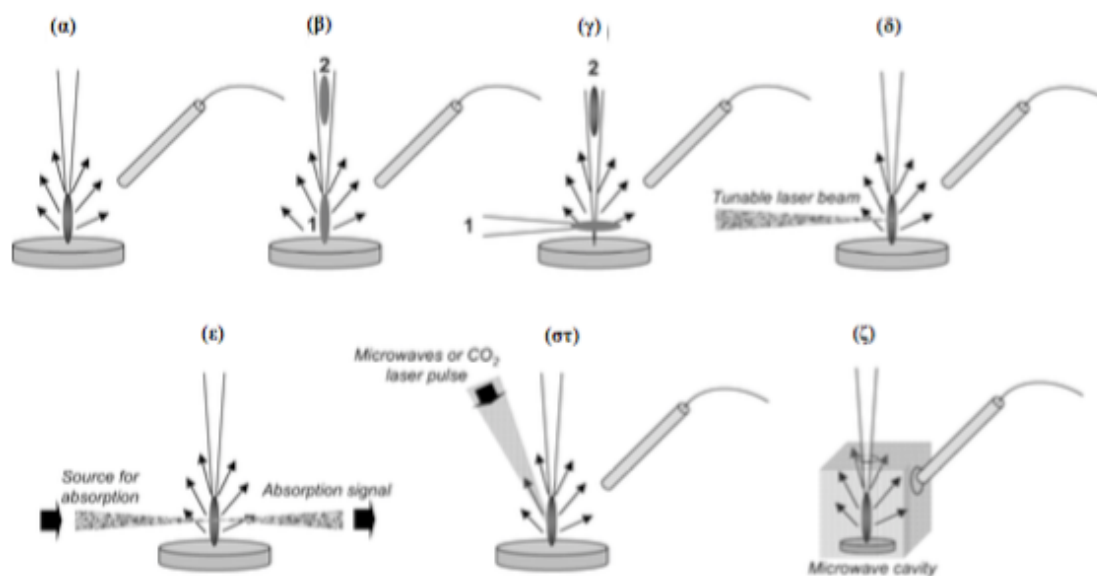
Δεύτερον, ο υψηλός βαθμός ευθυγράμμισης της ακτινοβολίας laser επιτρέπει στον παλμό να εστιαστεί σε ένα πολύ μικρό χώρο δίνοντας μία ακριβώς καθορισμένη τοπογραφικά περιοχή ανάλυσης του δείγματος, στοιχείο πολύ σημαντικό για εφαρμογές χωρικής απεικόνισης στοιχείων, οδηγούμενοι στο επίπεδο της μικρο-ανάλυσης. Αυτή η δυνατότητα επιτρέπει να χρησιμοποιηθεί η LIBS ως μία τεχνική σχεδόν μη καταστροφική για την ανάλυση δειγμάτων τέχνης και πολιτιστικής κληρονομιάς, όπως είναι οι εργασίες του Ι.Τ.Ε. σε μάρμαρα και πίνακες ζωγραφικής.

Τρίτον, ο παλμός ακτινοβολίας laser μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις, είτε μέσω μιας ελεύθερης διαδρομής είτε μέσω οπτικής ίνας, όπου η ακτινοβολία laser οδηγείται σε διάφορα σημεία του στόχου, προσφέροντας μία μοναδική δυνατότητα για μία άμεση μέθοδο στοιχειακής ανάλυσης.

Επίσης, η τεχνική LIBS μπορεί να συνδυαστεί με άλλες μεθόδους ανάλυσης, και άλλες πηγές ισχύος, αυξάνοντας τις δυνατότητες ανίχνευσης.

Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζεται (Cremers and Chinni, 2009) η βασική λειτουργία της LIBS, όπως και διάφορες παραλλαγές της. Στην περίπτωση (α) εμφανίζεται η συμβατική αρχή της LIBS, σε μικρή απόσταση εστίασης. Στις (β) και (γ) εμφανίζονται διατάξεις διπλού παλμού, ευθυγραμμισμένη και ορθογώνια, αντίστοιχα. Στην ορθογώνια διάταξη με διπλό παλμό, η αποδόμηση του αέρα δημιουργείται παράλληλα στην επιφάνεια του δείγματος, πριν από την αποδόμηση του υλικού, που συντελείται με το δεύτερο παλμό. Η χρονική διαφορά των δύο παλμών καθορίζεται από την εκάστοτε εφαρμογή και το υλικό, γενικά είναι της τάξης κάποιων μs. Σε άλλη παραλλαγή, στο πλάσμα επιδρά ένας δεύτερος παλμός ακτινοβολίας laser, όπου διεγείρει συγκεκριμένες μεταβάσεις των ειδών προς εξέταση μέσα στο πλάσμα και οδηγεί σε βελτιωμένη ανίχνευση (δ). Η τεχνική της διέγερσης με τη δεύτερη ακτινοβολία laser προκαλεί εκπομπή ακτινοβολίας από τα διεγερμένα στοιχεία του πλάσματος, που ονομάζεται και ως επαγόμενος από laser φθορισμός (laser-induced fluorescence). Σημειώνεται ότι αυτή η επιλεκτική διέγερση χρησιμοποιείται για τις εφαρμογές που αναφέρονται στα κεφάλαια 1.1 και 1.2. Επίσης, μετρήσεις απορρόφησης εκτελούνται όταν μία πηγή ακτινοβολίας ευρέως φάσματος ή ακτινοβολία από λάμπα καθόδου διέρχεται από το πλάσμα (ε). Οι δυνατότητες

διέγερσης του πλάσματος από ακτινοβολία laser αυξάνονται με τη χρήση βοηθητικών πηγών ισχύος που μεταφέρουν ενέργεια στο πλάσμα, που αρχικά δημιουργήθηκε από τον παλμό ακτινοβολίας laser (στ). Η μεταφορά ενέργειας επιτυγχάνεται με μικροκύματα όσο και με ένα laser CO₂. Ενέργεια μικροκυμάτων μπορεί να μεταφερθεί στο πλάσμα LIBS, όταν το τελευταίο βρίσκεται σε μία κοιλότητα μικροκυμάτων (ζ).



Σχήμα 1.2: Βασική λειτουργία και παραλλαγές της LIBS.

Ο λόγος που επιχειρείται αύξηση της εκπομπής από τα στοιχεία στο πλάσμα, που παράγεται από LIBS, είναι για να αυξηθούν οι δυνατότητες ανίχνευσης, που επιτρέπουν τη χρήση LIBS σε πολλές εφαρμογές. Βέβαια κάποιες από τις μεθόδους βελτίωσης μειώνουν σε μεγάλο βαθμό την ευκολία της τεχνικής.

Κατά τη χρήση δεύτερου παλμού ακτινοβολίας laser, ευθυγραμμισμένου με τον πρώτο (Σχήμα 1.2β), προκύπτουν σημαντικές βελτιώσεις στις μετρήσεις, τάξεως 10 και παραπάνω, όταν για κάποια στοιχεία επιτυγχάνονται βελτιώσεις τάξεως 50 και παραπάνω. Μεγαλύτερες βελτιώσεις προκύπτουν κατά τη χρήση ορθογώνιας διάταξης (Σχήμα 1.2γ) δεύτερου παλμού ακτινοβολίας laser, της τάξεως 100 και πάνω. Σε κάθε περίπτωση τέτοιες διατάξεις καθιστούν πολύ δύσκολες μετρήσεις πεδίου. Επίσης οι βελτιώσεις που επιτυγχάνονται με τη διπλή ακτινοβολία laser σε κάθε διαμόρφωση εξαρτάται από το στοιχείο και από τη μήτρα του υλικού.

Ένα ακόμα πλεονέκτημα της τεχνικής είναι ότι το παραγόμενο από laser πλάσμα μπορεί να δημιουργηθεί σε διαφορετικές συνθήκες, εξετάζοντας κάθε τύπου υλικό.

Το πλάσμα μπορεί να σχηματιστεί σε περιβάλλον αέρα και σε άλλα αέρια, σε σημαντικά υψηλές πιέσεις, για να προκληθεί αποδόμηση. Το πλάσμα μπορεί να δημιουργηθεί σε στερεές επιφάνειες, ευρισκόμενες σε πολύ υψηλές συνθήκες πίεσης, π.χ. 90 atm. Τέτοια εφαρμογή είναι η μέτρηση της περιεκτικότητας άνθρακα, C, σε ιπτάμενη τέφρα από εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας, υπό υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Noda et al., 2002). Επίσης, μπορεί να σχηματιστεί σε συνθήκες πολύ χαμηλής πίεσης. Η πίεση, όπως επίσης και άλλες παράμετροι, όπως ο ορισμός και η τοποθέτηση της χρονικής πύλης καταγραφής του φάσματος, οδηγούν σε διαφορετικά αποτελέσματα στα λαμβανόμενα φάσματα, που πρέπει να εξετάζονται ανά περίπτωση εφαρμογής.

Η τεχνική LIBS χρησιμοποιείται ακόμα για την ανάλυση υγρών, στερεών εμβυπτισμένων σε υγρά, σωματιδίων αιωρούμενων σε υγρά, αλλά και σε διαλυμένα απόβλητα. Συνήθως το παραγόμενο πλάσμα από ένα στερεό ευρισκόμενο μέσα σε υγρό είναι πολύ μικρό, απαιτώντας εναλλακτική μέθοδο δειγματοληψίας. Για τέτοιες περιπτώσεις εφαρμόζεται η παραλλαγή με το δεύτερο ευθυγραμμισμένο laser (Σχήμα 1.2β). Η πρώτη ακτινοβολία laser δημιουργεί έναν όγκο αερίου στην επιφάνεια, όπου η δεύτερη ακτινοβολία laser παράγει πλάσμα στην επιφάνεια του στερεού, μιμούμενη τη δημιουργία πλάσματος στον αέρα. Εναλλακτικά, απλοί παλμοί ακτινοβολίας laser και ένα αέριο καθαρισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την καταγραφή του ενδιαφερόμενου φάσματος. Η χρήση διπλής ακτινοβολίας laser αυξάνει την ανιχνευσιμότητα μερικών στοιχείων, που βρίσκονται σε υψηλής πίεσης υδατικά διαλύματα.

Το ερευνητικό ενδιαφέρον στην LIBS επικεντρώνεται τελευταία στην εφαρμογή της σε ανάλυση σχιστολιθικών πετρωμάτων, που θα δώσουν αξιόπιστες πληροφορίες σε γεωχημικούς επιστήμονες για την ύπαρξη και συγκέντρωση πετρελαϊκών κοιτασμάτων (Washburn, 2016).

1.3.3 ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΣΤΗΝ LIBS

Η τεχνική LIBS παρουσιάζει μερικούς περιορισμούς, που γίνονται σημαντικοί, σε δύσκολες συνθήκες μετρήσεων, όταν εφαρμόζεται η πηγή ακτινοβολίας laser. Σε τέτοιες συνθήκες δεν είναι πάντα εφικτό να ελέγχονται πολλές παράμετροι λειτουργίας της διάταξης LIBS για τη μεγιστοποίηση των αναλυτικών της

δυνατοτήτων. Η μάζα που αποδομείται και τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου από το laser πλάσματος εξαρτώνται πολύ από τις παραμέτρους λειτουργίας, όπως:

- η απόσταση του εστιακού φακού από το δείγμα
- η πυκνότητα ισχύος της ακτινοβολίας laser
- οι συνθήκες περιβάλλοντος, πίεσης

Αλλαγές στις παραπάνω παραμέτρους επιδρούν στα προς ανάλυση σήματα, καθώς επίσης και στις σχετικές εντάσεις των σημάτων εκπομπής, προκαλώντας δυσχέρειες στον ποσοτικό προσδιορισμό, καθώς επίσης και στον επιτυχή προσδιορισμό υλικών μέσω των στοιχειακών λόγων.

Συνήθως η τεχνική LIBS εφαρμόζεται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, υπάρχουν όμως εφαρμογές όπου οι συνθήκες πίεσης είναι χαμηλότερες ή μεγαλύτερες της ατμοσφαιρικής (1 bar). Ως τέτοιες είναι όσες έχουν σχέση με την εξερεύνηση του διαστήματος, σε συνθήκες προσομοίωσης, όπου στον πλανήτη Άρη η πίεση είναι χαμηλή, στη Σελήνη και στους αστεροειδείς πολύ χαμηλή, ενώ είναι υψηλή στον πλανήτη Αφροδίτη. Στοιχείο πολύ σημαντικό μιας και πολλές γραμμές εκπομπής στοιχείων μειώνονται με την ελάττωση της πίεσης, αντίθετα υπάρχουν φασματικές γραμμές στοιχείων που εμφανίζονται κάτω από πολύ χαμηλές πιέσεις. Επίσης, με την αύξηση της πίεσης πάνω από τα ατμοσφαιρικά επίπεδα στο εκπεμπόμενο φάσμα κάποιες φασματικές γραμμές διευρύνονται σημαντικά, καθιστώντας δύσκολη την ταυτοποίηση συγκεκριμένων στοιχείων.

Οι δύο κύριες διεργασίες στην LIBS είναι η αποδόμηση του υλικού που δημιουργεί άτομα, ακολουθεί η διέγερση και ιονισμός των τελευταίων. Η τεχνική LIBS εξαρτάται όχι μόνο από τα χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας laser και τη δειγματοληψία αλλά και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού. Το τελευταίο αποκαλείται ως επίδραση της μήτρας του (matrix effects). Σύμφωνα με τους Cremers και Chini (2009) κατά τη σύγκριση καμπύλων βαθμονόμησης για την ανίχνευση σωματιδίων διαφορετικού μεγέθους, όταν το μέγεθος ενός σωματιδίου μεγαλώνει πάνω από μία τιμή, η τελευταία αποτελεί το μέγιστο μέγεθος σωματιδίου που μπορεί να εξαερωθεί για συγκεκριμένη ενέργεια παλμού ακτινοβολίας laser. Η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης μειώνεται σημαντικά (~6X) συγκρινόμενη με την καμπύλη βαθμονόμησης που αντιστοιχεί σε μικρότερου μεγέθους σωματίδιο. Η χημική επίδραση στην επίδραση της μήτρας παρατηρείται συγκρίνοντας καμπύλες βαθμονόμησης για το Mn στο έδαφος και σε μήτρα αργίλου. Η καμπύλη για το Mn

στο έδαφος έδειξε μεγαλύτερη τιμή (~6X) σε σχέση με την καμπύλη του ίδιου στοιχείου σε μήτρα αργίλου. Μειώνοντας την πίεση περιβάλλοντος οι δύο καμπύλες βαθμονόμησης πλησιάζουν η μία την άλλη και συγχωνεύονται σε πίεση 0,05 Torr. Λόγω της υψηλής πυκνότητας υλικών μέσα στο παραγόμενο πλάσμα, η επίδραση της μήτρας γίνεται όλο και πιο έντονη. Με διάφορες μεθόδους προσπαθεί να μετριάσει η επίδραση του παραπάνω φαινομένου, όπως περιγράφεται και στο πειραματικό μέρος.

1.3.4 ΘΕΜΑΤΑ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΣΤΗ ΧΡΗΣΗ LIBS

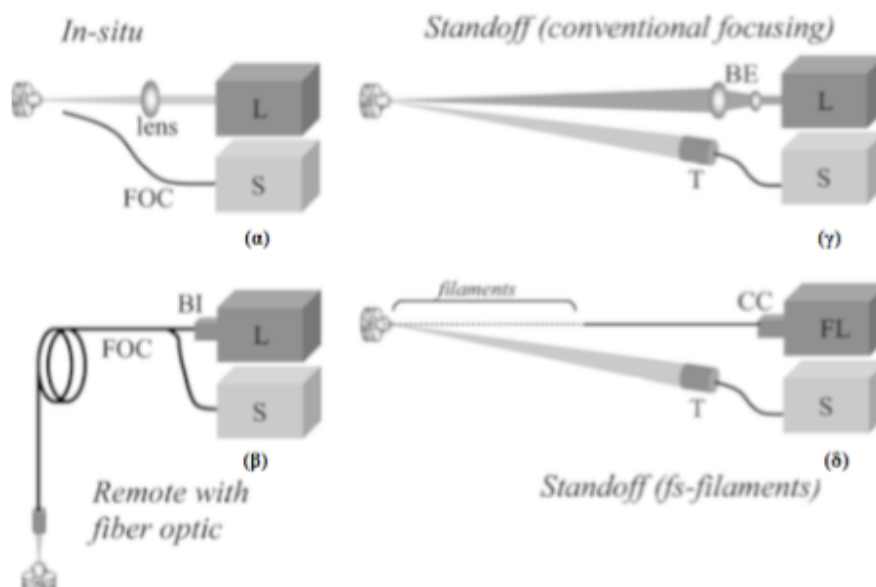
Η χρήση της τεχνικής LIBS προϋποθέτει την τήρηση προφυλάξεων για να λειτουργήσει ως φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής, που η μη τήρησή τους μπορεί να περιορίσει την εφαρμογή της. Επειδή χρησιμοποιείται υψηλής ενέργειας ακτινοβολία laser, συνήθως στην περιοχή IR, ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στην προφύλαξη των ματιών και του δέρματος, κατά τη διέλευση της ακτινοβολίας προς το δείγμα σε ανοιχτό χώρο. Η κατασκευή μικρών και εύχρηστων διατάξεων LIBS μειώνει τέτοιους κινδύνους.

Η σπίθα από την ακτινοβολία laser μπορεί να αποτελέσει πηγή έναυσης για διάφορους διαλύτες και μίγματα αέρα με εύφλεκτα αέρια, όπως το μεθάνιο. Η χρήση της LIBS σε υπόγεια ορυχεία θέλει μελέτη, καθώς επίσης και σε εύφλεκτα ή πυροφόρα υλικά, π.χ. ουράνιο.

Η αποδόμηση του υλικού κατά την LIBS παράγει μικρά, εισπνεόμενα, αερομεταφερόμενα σωματίδια. Αν και κατά τη δράση ενός παλμού αποδομείται ποσότητα υλικού, τάξεως μερικών δεκάδων ng έως λίγων mg, κατά τη συνεχή αποδόμηση με συχνότητα 10 Hz, μπορεί να οδηγήσει σε συγκεντρώσεις αεροσωματιδίων που να υπερβαίνουν τις μέγιστες επιτρεπτές για κάποια υλικά. Το Be έχει όριο $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Αν αποδομείται 0,1 ng σε κάθε παλμό, τότε μετά από 100 παλμούς θα έχει ξεπεραστεί το όριο. Προσοχή δίνεται τότε κατά τη διαδικασία δειγματοληψίας, όπως επίσης εφαρμόζονται κατάλληλα μέτρα για την αποφυγή μόλυνσης του δείγματος και να περιοριστεί η έκθεση των χειριστών και του προσωπικού της εγκατάστασης σε βλαβερά σωματίδια (Cremers and Chini, 2009).

1.3.5 ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ LIBS

Επειδή το πλάσμα δημιουργείται με ακτινοβολία laser στην LIBS, έχουν εφαρμοστεί διάφορες μορφές δειγματοληψίας, που εμφανίζονται στο σχήμα 1.3 (Cremers and Chinni, 2009).



Σχήμα 1.3: Μέθοδοι δειγματοληψίας με LIBS, όπου L=laser, S = φασματογράφος, T = τηλεσκόπιο, FOC = οπτική ίνα, BI = συσκευή εισαγωγής παλμού ακτινοβολίας laser στην οπτική ίνα, BE = συσκευή επέκτασης δέσμης ακτινοβολίας laser, FL = femtosecond laser, CC = έλεγχος δέσμης laser FL.

Η πρώτη διαμόρφωση (α) αποτελεί την πιο απλή, ευρέως χρησιμοποιούμενη, in situ, όπου οι παλμοί της ακτινοβολίας laser οδηγούνται και αποδομούν το δείγμα σε μικρή απόσταση. Παρουσιάζει τα πλεονεκτήματα ότι απαιτεί απλό οπτικό εξοπλισμό, χρησιμοποιεί μικρές ενέργειες ακτινοβολίας laser, έχει αποδοτική συλλογή ακτινοβολίας, επενεργεί σε στερεά, υγρά και αέρια, λόγω της μικρής επιφάνειας αποδόμησης, είναι κατάλληλη για μικρο-ανάλυση, μπορεί να συνδυαστεί με ορθογώνια προσπίπτουσα δεύτερου παλμού ακτινοβολία laser. Απαιτεί να υπάρχει ελεύθερη διαδρομή προς το δείγμα-στόχο και η διαδικασία να ελέγχεται άμεσα οπτικά.

Η δεύτερη διαμόρφωση (β) χρησιμοποιείται όταν είναι δύσκολη η πρόσβαση προς το δείγμα-στόχο, όπως επικίνδυνο περιβάλλον, περιορισμένη φυσική πρόσβαση, όπου οι παλμοί της ακτινοβολίας laser μεταφέρονται για δεκάδες μέτρα μέσω οπτικής ίνας για

να παραχθεί απομακρυσμένα το πλάσμα. Η ακτινοβολία του πλάσματος μπορεί να συλλεχθεί από την ίδια οπτική ίνα ή από μία δεύτερη και να οδηγηθεί προς το ανιχνευτικό σύστημα. Η απομακρυσμένη χρήση με οπτική ίνα της LIBS είναι πολύ σημαντική για εφαρμογές όπου δεν υπάρχει η δυνατότητα της ελεύθερης διαδρομής της ακτινοβολίας laser προς το δείγμα ή οπτικού ελέγχου της διαδικασίας.

Η μεταφορά της ακτινοβολίας laser μέσω οπτικής ίνας έχει επανειλημμένα χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση στερεών. Προσφέρει τα πλεονεκτήματα της απομακρυσμένης ανάλυσης, δεν απαιτεί οπτικό έλεγχο του δείγματος, δεν εμφανίζει κινδύνους για το προσωπικό καθότι η ακτινοβολία laser ταξιδεύει μέσα στην οπτική ίνα.

Επίσης, χρησιμοποιούνται μικρής ενέργειας παλμοί, είναι αποδοτικότερη η συλλογή ακτινοβολίας σε σχέση με τις πολύ απομακρυσμένες (standoffs) εφαρμογές. Μπορεί να εφαρμοστεί σε υγρά και στερεά δείγματα. Παράλληλα, έχουν αναπτυχθεί τελευταία εφαρμογές και για ανάλυση αερίων. Υπάρχει ένα όριο στο ύψος της ενέργειας της διερχόμενης ακτινοβολίας laser, ώστε να μην καταστραφεί η οπτική ίνα, η διέλευση της ακτινοβολίας μέσω της οπτικής ίνας υποβαθμίζει την ποιότητά της, ενώ η οπτική ίνα πρέπει να τοποθετηθεί δίπλα στο δείγμα-στόχο.

Η τρίτη διάταξη (Σχήμα 1.3γ) βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε επικίνδυνα υλικά, όπως είναι τα χημικά, βιολογικά, ραδιενεργά, πυρηνικά και εκρηκτικά, που συνδέονται με όπλα μαζικής καταστροφής. Όπως είναι εύκολα κατανοητό, είναι σημαντικό να ανιχνεύονται τέτοια επικίνδυνα υλικά σε απόσταση ασφαλείας, με επανδρωμένες ή ρομποτικές συσκευές. Ελκυστικό αποτελεί το στοιχείο ότι με την παραπάνω διάταξη μπορούν να σαρωθούν μεγάλες περιοχές, όταν η ανιχνευτική διάταξη βρίσκεται σε σταθερό σημείο. Χρησιμοποιώντας τηλεσκοπική διαμόρφωση, έχουν ανιχνευθεί υλικά σε απόσταση 45 m, με ελεύθερη διαδρομή για την ακτινοβολία laser, χωρίς να υπάρχει φυσική παρέισφρηση στην περιοχή του στόχου. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να υπάρχει οπτικός έλεγχος της διαδικασίας, να μην παρεμβάλλεται κάτι στη διαδρομή της ακτινοβολίας για λόγους ασφάλειας, ενώ όσο αυξάνει η απόσταση του στόχου τόσο ισχυρότερης ισχύος ακτινοβολία laser και αποδοτικότερο σύστημα ανίχνευσης απαιτείται, με επηρεασμό της ακτινοβολίας laser από φαινόμενα σκέδασης και απορρόφησης λόγω της ατμόσφαιρας.

Μεγαλύτερες αποστάσεις ανίχνευσης (έως 180 m) έχουν επιτευχθεί με τη χρησιμοποίηση femtosecond laser (Σχήμα 1.3δ), με κατάλληλες προσαρμογές. Δεν απαιτείται ακριβής εστίαση στο δείγμα-στόχο. Απαιτεί όμως πολύπλοκα femtosecond

laser συστήματα, μέτρα ασφαλείας λόγω της ελεύθερης διαδρομής, ενώ εμφανίζει ζητήματα όπως τα δύο τελευταία της προηγούμενης διάταξης.

1.3.6 ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ LIBS

Το αντικείμενο της ποσοτικής ανάλυσης είναι να προσδιορισθεί επακριβώς η ποσότητα ή η συγκέντρωση του προς ανάλυση υλικού. Στην τεχνική LIBS το ζήτημα προσεγγίζεται με την κατασκευή μίας καμπύλης βαθμονόμησης, όπου συσχετίζει την ποσότητα του προς ανάλυση υλικού (μάζα ή συγκέντρωση) με το λαμβανόμενο φασματικά σήμα του. Το τελευταίο επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι:

- Η ενέργεια του παλμού της ακτινοβολίας laser
- Η συχνότητα ακτινοβολίας της επιφάνειας (repetition rate)
- Η μέθοδος εστίασης της ακτινοβολίας laser
- Η απόσταση του φακού εστίασης με το δείγμα-στόχο
- Παράμετροι του ανιχνευτικού συστήματος
- Επίδραση της μήτρας της επιφάνειας (matrix effects)

Εξαρτωμένου από την εφαρμογή, κάποιες παράμετροι που ρυθμίζονται μέσω της συσκευής μπορούν να παραμείνουν σταθερές κατά τη λήψη δεδομένων για τη μεγιστοποίηση της ακρίβειας της αναλυτικής λειτουργίας.

Από την αρχή κατά την εφαρμογή της τεχνικής, το βασικό ζήτημα που προκύπτει είναι η επίδραση της μήτρας του υλικού, αποκαλούμενη και ως 'matrix effects', που οφείλεται στη συγκέντρωση, την κατάσταση της επιφάνειας και τις θερμικές ιδιότητες του υλικού. Το ιδεώδες είναι τα πρότυπα δείγματα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης να ταιριάζουν ως μήτρα με το άγνωστο δείγμα. Αυτή η απαίτηση βασίζεται στο ότι η αποδόμηση που παράγει υλικό σε ατομική μορφή και οι ιδιότητες του πλάσματος που προκύπτει από την ακτινοβολία laser εξαρτώνται πολύ από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υλικού της μήτρας. Δεν είναι όμως εφικτό στις πλείστες των περιπτώσεων να είναι γνωστές οι οπτικές και θερμικές ιδιότητες της μήτρας του άγνωστου δείγματος. Και στην περίπτωση όμως που το τελευταίο είναι γνωστό, δεν υπάρχουν διαθέσιμα αντιπροσωπευτικά πρότυπα βαθμονόμησης.

Μελέτες έχουν δείξει ότι η ποσότητα που αποδομείται και περνάει στην αέρια φάση εξαρτάται από τη σύσταση του υλικού αλλά και από την τάση ατμών των συστατικών

του. Δηλαδή δείγματα του ίδιου υλικού με διαφορετική σύσταση, π.χ. δείγμα με 90% Fe και άλλο με 50% Fe, δεν αποδομούνται στον ίδιο βαθμό με την ίδια ενέργεια ακτινοβολίας laser. Έτσι η μετρούμενη ένταση κάποιας χαρακτηριστικής φασματικής γραμμής του φάσματος εκπομπής μπορεί να μην είναι ανάλογη της περιεκτικότητάς του στο δείγμα του υλικού. Αυτό οφείλεται στη διαφορά της τάσης ατμών που παρουσιάζουν τα συστατικά του υλικού. Το πρόβλημα γίνεται πιο αισθητό όσο μεγαλώνει η διαφορά μεταξύ των τάσεων ατμών των συστατικών του. Δηλαδή για κάθε αποδομούμενη ποσότητα υπάρχει αλληλεπίδραση της μήτρας (συστατικού σε μεγαλύτερη αναλογία) και των προσμίξεων.

Αρκετές προσπάθειες γίνονται για να υπερκεραστεί το ζήτημα με τις μήτρες των υλικών. Υπάρχει προσέγγιση γνωστή και ως μέθοδος ελεύθερης βαθμονόμησης (CF-LIBS), που θεωρεί τοπική θερμοδυναμική ισορροπία μέσα στο πλάσμα, επιτρέποντας τον υπολογισμό της θερμοκρασίας πλάσματος και της πυκνότητας ηλεκτρονίων, από όπου μπορεί να προσδιοριστεί η στοιχειακή συγκέντρωση του δείγματος. Η μέθοδος έχει πολλά μειονεκτήματα. Πρέπει να υπολογιστούν ακριβώς η θερμοκρασία του πλάσματος και η πυκνότητα ηλεκτρονίων (Cremers and Chinni, 2009), πρέπει να καταγραφεί όλο το φάσμα εκπομπής για να ανιχνευτεί ένα τουλάχιστον στοιχείο στο πλάσμα, που δεν είναι εύκολο πάντοτε να επιτευχθεί.

Μία άλλη μέθοδος που χρησιμοποιεί ένα συνδυασμό της ελεύθερης βαθμονόμησης και της τυπικής βαθμονόμησης ονομάζεται εσωτερική ή ελεγχόμενη βαθμονόμηση LIBS. Η μέθοδος προσδιορίζει τη συγκέντρωση ενός στοιχείου με τη χρήση ενός στοιχείου αναφοράς της μήτρας. Η χρήση του στοιχείου αναφοράς αναιρεί τα ζητήματα της μήτρας του υλικού, της ανίχνευσης φασματικών γραμμών όλων των προς ανάλυση στοιχείων σε ένα φάσμα, καθώς και τον προσδιορισμό του παράγοντα F, που χρησιμοποιείται για την κανονικοποίηση του αθροίσματος της συγκέντρωσης των ειδών στη μέθοδο CF-LIBS. Ο προσδιορισμός του παράγοντα F είναι συνήθως η πηγή ανακρίβειας στην CF-LIB. Στην εσωτερική ή ελεγχόμενη βαθμονόμηση LIBS η συγκέντρωση του προς ανάλυση στοιχείου προσδιορίζεται από το στοιχείο και τις φασματικές γραμμές αναφοράς, που δίνει περισσότερο ακριβές αποτέλεσμα. Από μετρήσεις σε διάφορα στοιχεία φαίνεται ότι η μέθοδος της εσωτερικής ή ελεγχόμενης βαθμονόμησης LIBS δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την CF-LIB (Cremers and Chinni, 2009).

Υπάρχουν κι άλλες προσεγγίσεις για την ποσοτική ανάλυση, όπως είναι η χημειομετρία, όπου αναλύεται κατευθείαν ολόκληρο το φάσμα LIBS.

1.3.6.A

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ

Ο ποσοτικός προσδιορισμός αποτελεί μία δύσκολη διαδικασία στη μέθοδο LIBS. Το ζήτημα που τίθεται είναι το κατά πόσο η συγκέντρωση ενός στοιχείου στον όγκο του πλάσματος, όπως εμφανίζεται στην ένταση των ατομικών του γραμμών στο φάσμα, είναι αντίστοιχη με τη συγκέντρωσή του στο επιφάνεια του υπό εξέταση δείγματος. Η εκπομπή ακτινοβολίας του πλάσματος εξαρτάται από παραμέτρους της ακτινοβολίας laser και τη γεωμετρία στην πειραματική διάταξη, που πρέπει να βελτιστοποιηθούν για κάθε συγκεκριμένη περίπτωση, αλλά και από τη συγκέντρωση, την κατάσταση της επιφάνειας και τις θερμικές ιδιότητες του δείγματος. Όπως προαναφέρθηκε τα τρία τελευταία συναποτελούν την 'επίδραση της μήτρας' (matrix effects) και επηρεάζουν την ένταση της γραμμής εκπομπής ενός στοιχείου, που βρίσκεται σε μία συγκεκριμένη μήτρα υλικού.

Για να προταθεί μία ποσοτική σχέση μεταξύ του φάσματος εκπομπής και των ιδιοτήτων του πλάσματος, χρειάζεται να εισαχθούν δύο παράμετροι, η θερμοκρασία πλάσματος, T_e , και η πυκνότητα των ηλεκτρονίων, n_e . Και οι δύο παράμετροι εξαρτώνται ισχυρά από το χρονικό σημείο ανάπτυξης του πλάσματος αλλά και την τοποθεσία του. Ο προσδιορισμός τους βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος μέσα από ένα συγκεκριμένο χρονικό παράθυρο. Η πυκνότητα ηλεκτρονίων είναι της τάξης 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} , μπορεί δε να προσδιοριστεί από την ομογενή διεύρυνση των ατομικών γραμμών, φαινόμενο Stark. Εάν υποθεθεί ότι υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία (Local Thermodynamic Equilibrium), η θερμοκρασία του πλάσματος, T_e , μπορεί να μετρηθεί, χαρακτηρίζοντας τη συνθήκη ιονισμού πλάσματος. Λόγω του μεγάλου αριθμού ηλεκτρονίων, της μεγάλης τους ενέργειας και τις αλληλεπιδράσεις Coulomb κυριαρχεί ο μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας μέσω συγκρούσεων και μία κατανομή Boltzmann χαρακτηρίζει τις μεταβάσεις μεταξύ των ατομικών επιπέδων. Κάτω από τις συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, προκύπτει γραμμική σχέση μεταξύ της έντασης εκπομπής μίας φασματικής γραμμής, $I_i^{(a)}$ και της αντίστοιχης ατομικής συγκέντρωσης $N^{(a)}$ στο πλάσμα:

$$I^{(a)} = G \frac{hc}{\lambda_\alpha} \frac{g_i A_i}{Z^{(a)}} N^{(a)} \exp\left(-\frac{W_i^\alpha}{kT_e}\right) \quad (10)$$

όπου είναι:

- λ_α , μήκος κύματος της μετάβασης,
- g_i , στατιστικός παράγοντας βαρύτητας,
- A_i , συντελεστής Einstein για την αυθόρμητη εκπομπή,

W_i^a , ενέργεια για το ανώτερο επίπεδο I,
 Z^a , συνάρτηση κατανομής,
 $N^{(a)}$ ολικός πληθυσμός ειδών α,
 k , σταθερά Boltzmann,
 T_e , θερμοκρασία ηλεκτρονίων,
 G , γεωμετρικός παράγοντας, που σχετίζεται με τις πειραματικές συνθήκες, ιδιαίτερα με τη δυνατότητα συλλογής φάσματος της οπτικής ίνας, το φασματοφωτόμετρο.

Για το στοιχείο α, εφαρμόζοντας την καμπύλη Boltzmann, υπολογίζεται η θερμοκρασία ηλεκτρονίων, T_e , από την κλίση της γραμμής Boltzmann. Η T_e αλλάζει βέβαια ταχύτατα με το χρόνο κατά την εξέλιξη του πλάσματος, αλλά για το μικρό χρονικό παράθυρο καταγραφής του φάσματος, επειδή γίνεται αποδεκτό ότι επικρατεί τοπική θερμοδυναμική ισορροπία, μπορεί να θεωρηθεί σταθερή.

Για να εξαχθεί ο ολικός πληθυσμός των ειδών α, $N^{(a)}$, απαιτείται ένας αριθμός από φασματικά δεδομένα του στοιχείου α, g_i, A_i, Z^a , ο γεωμετρικός παράγοντας G και η θερμοκρασία ηλεκτρονίων, T_e . Προκειμένου εξ' άλλου να αποφευχθεί η διαδικασία μέτρησης πειραματικών παραμέτρων, όπως του G , που είναι δύσκολο να μετρηθούν, χρησιμοποιείται η μέθοδος της εσωτερικής βαθμονόμησης.

Η μέθοδος της εσωτερικής βαθμονόμησης βασίζεται στο ότι προετοιμάζεται ένας αριθμός από δείγματα αναφοράς, έχοντας όλα παρόμοια και γνωστή στοιχειακή σύνθεση. Συνήθως, σε τέτοια ομάδα δειγμάτων κυριαρχεί ένα κατάλληλο στοιχείο, που αναφέρεται ως εσωτερικό πρότυπο, το οποίο ορίζει τις ιδιότητες του δείγματος ως προς τα φαινόμενα μήτρας. Θεωρείται έτσι ότι η εκπομπή του πλάσματος επηρεάζεται λιγότερο από δείγμα σε δείγμα.

Ο λόγος των εντάσεων των δύο φασματικών γραμμών είναι $I_i^{(a)} / I_i^{(r)}$, όπου r είναι το στοιχείο αναφοράς. Από την εξίσωση (10) προκύπτει ότι ο παραπάνω λόγος είναι ανάλογος του λόγου $N^{(a)} / N^{(r)}$, και η γραφική της παράσταση σε σχέση με την $N^{(a)} / N^{(r)}$ δίνει ευθεία γραμμή (καμπύλη βαθμονόμησης).

Σημαντική παράμετρος είναι η επιλογή των φασματικών γραμμών που θα χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης. Οι βασικές προϋποθέσεις που πρέπει να ικανοποιεί μια φασματική γραμμή που θα επιλεγεί για ανάλυση είναι:

- i) να είναι οξεία και να έχει σήμα καθαρό, μεγάλης έντασης

- ii) να μην έχει κοντά της γραμμές άλλων στοιχείων μεγάλης έντασης, ώστε να αποφευχθεί η πιθανότητα επικαλύψεων
- iii) να μην είναι σε μήκος κύματος που παρατηρούνται φαινόμενα αυτοαπορρόφησης

Επιλέγονται δυο φασματικές γραμμές που αντιστοιχούν σε διαφορετικά στοιχεία του δείγματος, αλλά βρίσκονται σε κοντινή απόσταση στο φάσμα (μέχρι 3 με 4 nm) και έχουν παραπλήσιες ενέργειες ιονισμού. Αυτό εξασφαλίζει την ίδια επίδραση των διαφόρων παραμέτρων στην ένταση του σήματος των δύο διαφορετικών κορυφών. Απεικονίζεται η σχετική ένταση της σήματος προς τη σχετική συγκέντρωση, γίνεται (δηλαδή) χρήση του λόγου των εντάσεων και του λόγου των συγκεντρώσεων. Το αποτέλεσμα είναι ότι ο λόγος των εντάσεων δεν επηρεάζεται σημαντικά από αλλαγές στη διάταξη της συσκευής και στη μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος, πράγμα που δεν συμβαίνει όταν παριστάνεται γραφικά η ένταση του κάθε στοιχείου μεμονωμένα. Η σχετική αναλογία του λόγου των εντάσεων και του λόγου των συγκεντρώσεων των 2 κορυφών σταθεροποιείται, αφού περάσει μία φάση διακύμανσης, όταν ολοκληρωθεί η εξαέρωση, οπότε και εφαρμόζεται η τεχνική της εσωτερικής βαθμονόμησης.

Υπάρχει όμως ο περιορισμός ότι η μέθοδος είναι εφαρμόσιμη όταν το άγνωστο δείγμα πρέπει να έχει μία παρόμοια συγκέντρωση με το δείγμα αναφοράς. Ένας μεγάλος αριθμός δεδομένων, που βασίζονται σε αυτή τη μέθοδο δείχνουν ότι η θεώρηση αναμένεται για εργαστηριακές μετρήσεις, όπου τα γνωστά και άγνωστα δείγματα μπορούν να είναι ενσωματωμένα σε παρόμοιες μήτρες. Σε μετρήσεις πεδίου όμως αποτελεί σημαντικό ζήτημα εξ αιτίας του ότι τα δείγματα είναι άγνωστα.

Αναλυτικότερα, εφαρμόζοντας τη μέθοδο της εσωτερικής βαθμονόμησης, υπολογίζεται η ένταση μίας φασματικής γραμμής μεταξύ δύο επιπέδων του στοιχείου (α) στο πλάσμα, που δίνεται από τη σχέση (10).

Για την παραγωγή της σχέσης (10), όπως τονίστηκε προηγουμένως έχει υποθεθεί ότι επικρατεί στο πλάσμα τοπική θερμοδυναμική ισορροπία (Local Thermodynamic Equilibrium), έτσι ώστε να υφίσταται κατανομή Boltzmann μεταξύ των συνδεδεμένων ενεργειακών επιπέδων. Η θερμοκρασία του πλάσματος, T_e , αλλάζει γρήγορα σε σχέση με το χρόνο κατά την ανάπτυξη του πλάσματος. Η LTE υποδηλώνει ότι μία ορισμένη T_e μπορεί να περιγράψει το πλάσμα στο σύντομο χρονικά παράθυρο, όπου και καταγράφεται το φάσμα.

Από την εξίσωση (10) για το εσωτερικό πρότυπο r και τη δημιουργία του λόγου $I(a) / I(r)$, εξάγεται η βασική εξίσωση για τη μέθοδο εσωτερικής βαθμονόμησης.

$$\frac{I(a)}{I(r)} = \frac{\lambda_r g_i A_i Z^r N^{(a)}}{\lambda_\alpha g_r A_r Z^\alpha N^{(r)}} \exp\left(-\frac{w_i^\alpha - w_i^r}{kT_e}\right) \quad (11)$$

Η επίδραση της μήτρας στο φάσμα εκπομπής εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία εισέρχεται στην εξίσωση (11) σε δύο μέρη:

- στη σταθερά του Boltzmann
- στο λόγο των συναρτήσεων κατανομής Z^i

Ο ρυθμός μεταβολής αυτών των παραγόντων, όταν αλλάζει η θερμοκρασία, είναι επίσης συνάρτηση της θερμοκρασίας αυτής. Διαπιστώνεται ότι είναι απαραίτητη η επιλογή των βέλτιστων πειραματικών παραμέτρων, που επίσης καθορίζουν τη θερμοκρασία εργασίας.

1.3.6.B ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (LOD)

Ο προσδιορισμός του ορίου ανιχνευσιμότητας (limit of detection, LOD) για τα εξεταζόμενα στοιχεία, υλοποιείται βάσει των περιγραφόμενων πειραματικών συνθηκών. Ο προσδιορισμός του ορίου ανιχνευσιμότητας ενός στοιχείου υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$LOD = 3\sigma_B / S, \quad (12)$$

όπου,

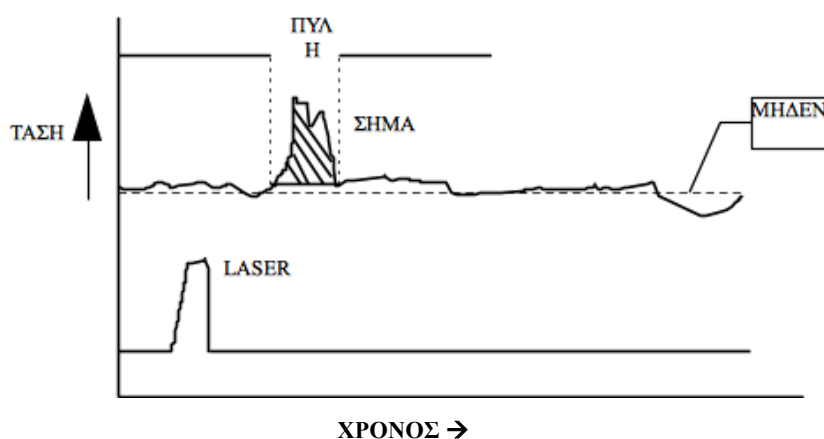
σ_B : η σχετική απόκλιση του θορύβου, έξω από το εύρος της υπό εξέταση στοιχειακής γραμμής για το δείγμα με το χαμηλότερο λόγο συγκεντρώσεων,

S : η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης.

1.3.7 ΕΠΙΛΟΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Για τη βελτιστοποίηση της πειραματικής διαδικασίας ένας αριθμός παραμέτρων εξετάζεται ως προς την επίδρασή τους στο λαμβανόμενο φάσμα. Πρώτη παράμετρος και πολύ σημαντική είναι η επιλογή της πύλης στο χρόνο σε σχέση με τον παλμό της ακτινοβολίας laser. Κατά το αρχικό στάδιο δημιουργίας του πλάσματος,

συσσωματώματα ατόμων (σταγονίδια) συνήθως εξέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος-στόχου προς το πολύ θερμό πλάσμα, που δομείται από το περιβάλλον αέριο, χρειάζονται λίγα μs μέχρι να εξαερωθεί πλήρως. Λόγω των διαφορετικών ενεργειών εξαέρωσης και της αποδομούμενης μάζας του κάθε στοιχείου, ένα μέγιστο εκπομπής επιτυγχάνεται σε διαφορετικό χρόνο, το οποίο καθιστά το λόγο των εντάσεων εκπομπής των στοιχείων εξαρτώμενο από το χρόνο. Το χρονικό παράθυρο ή πύλη στο χρόνο όπου συλλέγεται το φάσμα εκπομπής εμφανίζεται στο σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4: Απεικόνιση πύλης στο χρόνο

1.3.8 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

Η LIBS μειονεκτεί έναντι της X-Ray Fluorescence (XRF) μιας και αποδομεί πολύ μικρή ποσότητα υλικού, τάξης 700 λιγότερο από ότι εκείνης που εξετάζει η XRF, όπως επίσης και πολύ μικρότερης επιφάνειας, θέτοντας ζητήματα αντιπροσωπευτικότητας αποτελεσμάτων σε ετερογενή ογκώδη υλικά.

Στις αναλύσεις σχιστολιθικών (shale) πετρωμάτων (Washburn, 2016) η LIBS παρουσιάζει καλές δυνατότητες πρόβλεψης διαφόρων γεωχημικών και ορυκτολογικών παραμέτρων, με συγκρίσιμα αποτελέσματα σε σχέση με XRD και FTIR.

Η χρήση της μεθόδου LIBS ως αναλυτικού εργαλείου για τον ποιοτικό προσδιορισμό έχει εμφανίσει πολλές εφαρμογές αλλά και επιτυχία στις μετρήσεις, μιας και είναι μία σχετικά εύκολη διαδικασία.

2. ΣΤΟΧΟΣ Α΄ ΜΕΡΟΥΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Το Α΄ Μέρος της διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της συνεργασίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με το Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών. Στόχο αποτέλεσε η χρήση της τεχνολογίας laser στη φυσικοχημική μελέτη αερίων, υγρών και στερεών.

Η τεχνολογία των laser προσφέρει πολλές δυνατότητες στη μελέτη στοιχειωδών αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα, παρακολουθώντας τις συγκεντρώσεις ριζών. Οι τελευταίες παίζουν σημαντικό ρόλο στη χημεία της ατμόσφαιρας, μιας και αποτελούν τα ενδιάμεσα πολύπλοκων αντιδράσεων, που οδηγούν στην εξαφάνιση ή δημιουργία σημαντικών ρυπαντών. Η ρίζα του υδροξυλίου (OH) αποτελεί ένα σημαντικό ενδιάμεσο των ατμοσφαιρικών αντιδράσεων, ειδικότερα όσων πραγματοποιούνται λόγω φωτοοξειδωσης οργανικών ενώσεων, που η επίδρασή του δεν είναι ακόμα καλά κατανοητή. Μελετάται η αντίδρασή του με πτητικό οξυγονούχο οργανικό διαλύτη, ώστε να αποκαλυφθεί εκτενέστερα η συμπεριφορά του κατά τη συμμετοχή του στις ατμοσφαιρικές στοιχειώδεις αντιδράσεις. Χρησιμοποιείται η μέθοδος του επαγόμενου με laser φθορισμού (Laser Induced Fluorescence), που σε συνδυασμό με τη χρονική ανάλυση του λαμβανόμενου φάσματος φθορισμού (Time Resolved), επιτρέπει τη μελέτη ριζών, που παρουσιάζουν πολύ σύντομο χρόνο ημιζωής.

Η διαρκώς αυξανόμενη ανάγκη παρακολούθησης και καταγραφής της θαλάσσιας ρύπανσης, καθώς και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν οι συμβατικές μέθοδοι ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον, οδήγησε στην ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου που βασίζεται στη μέθοδο του επαγόμενου με laser φθορισμού, αναλύοντας επίσης τον τελευταίο στο χρόνο, χρησιμοποιώντας επίσης οπτικές ίνες.

Στόχο αποτελεί ο ποιοτικός, και στη συνέχεια ο ποσοτικός, προσδιορισμός των συστατικών των πετρελαιοειδών, των ελαίων και παραγώγων αυτών (Oil Products ή OP), π.χ. υδρογονανθράκων του πετρελαίου (Petroleum Hydrocarbons ή PHC), αρωματικών - πολυαρωματικών ουσιών, σε υδατικό, αρχικά, περιβάλλον. Ο στόχος αυτός προϋποθέτει την καταγραφή μεγάλου αριθμού φασμάτων LIF στο εργαστήριο, μεταβάλλοντας παραμέτρους, όπως η ενέργεια παλμού laser, το μήκος κύματος

διέγερσης κ.α. Η ολοκλήρωση τέτοιων μετρήσεων είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη μιας βάσης δεδομένων, που θα αξιοποιείται στην ταυτοποίηση και στον ποσοτικό προσδιορισμό των ρύπων, στοιχείο που αποτελεί το πρώτο βήμα για τη δημιουργία ενός κινητού σταθμού ελέγχου της ρύπανσης, όχι μόνο στο θαλάσσιο περιβάλλον αλλά και στο έδαφος (π.χ. γύρω από πρατήρια βενζίνης, διυλιστήρια κ.λ.π.).

Χρησιμοποιώντας την τεχνική της φασματοσκοπίας πλάσματος, που επάγεται από ακτινοβολία laser, Laser Induced Breakdown Spectroscopy, μελετάται ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός χαλύβων, οξειδίων και δειγμάτων ανδεδίτη.

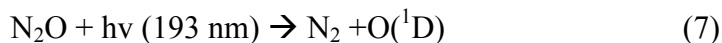
Σκοπός είναι να συσχετιστούν οι πιστοποιημένες περιεκτικότητες των υλικών με καμπύλες συγκεντρώσεων που προκύπτουν από την τεχνική LIBS για μία ευρεία περιοχή περιεκτικότητας, μιας και αποτελεί σημαντικό ζήτημα κατά την εφαρμογή της τεχνικής, επειδή επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες.

3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ LIF ΣΤΑ ΑΕΡΙΑ

3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ LIF ΣΤΑ ΑΕΡΙΑ

Η πειραματική διαδικασία για τη μελέτη των αντιδράσεων OH πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας την τεχνική της Φωτόλυσης με Laser και του Επαγόμενου με Laser Φθορισμού (Laser Photolysis-Laser Induced Fluorescence). Έλαβε χώρα στο Laboratoire de Combustion et Systemes Reactifs του CNRS, στην Ορλεάνη της Γαλλίας. Με ένα excimer laser (KrF) πραγματοποιείται φωτόλυση του H₂O₂. Χρησιμοποιείται ένας εξαγωνικός αντιδραστήρας από χαλαζία, με παράθυρα επίσης από χαλαζία, όπου η θερμοκρασία ελέγχεται ηλεκτρονικά. Τα συστήματα υπεροξειδίου του υδρογόνου/ηλίου (H₂O₂/H₂) και διοξάνης/ηλίου, με φέρον αέριο He, αναμιγνύονται στον αντιδραστήρα, διατηρώντας μία χαμηλή ροή (μερικά cm/s), ώστε τα προϊόντα της φωτόλυσης και της αντίδρασης να απομακρύνονται από την περιοχή της αντίδρασης μετά από κάθε παλμό laser. Χρησιμοποιούνται βαθμονομημένα ροόμετρα για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων. Η ολική πίεση μετριέται με ένα μανόμετρο χωρητικότητας (περίπου 100 Torr), ένα θερμοστοιχείο μετράει τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα, που είναι ορισμένη στους 294 K. Χρησιμοποιείται υψηλής καθαρότητας ήλιο (He), ενώ τα υπόλοιπα χημικά καθαρίζονται με συνεχόμενους κύκλους ψύξης, άντλησης και τήξης.

Σε μία διαφορετική προσέγγιση, χρησιμοποιείται η φωτόλυση του υποξειδίου του αζώτου (N₂O) παρουσία υδρατμών (H₂O) για την παραγωγή των ριζών του υδροξυλίου (OH). Τα διεγερμένα άτομα του οξυγόνου (O), παραγόμενα από το ArF excimer laser, μήκους κυματος 193 nm, αντιδρούν με το H₂O για την παραγωγή OH.



Για να επιτευχθεί πλήρης μετατροπή όλων των ατόμων O σε OH, ο λόγος H₂O/N₂O είναι περίπου 15:1.

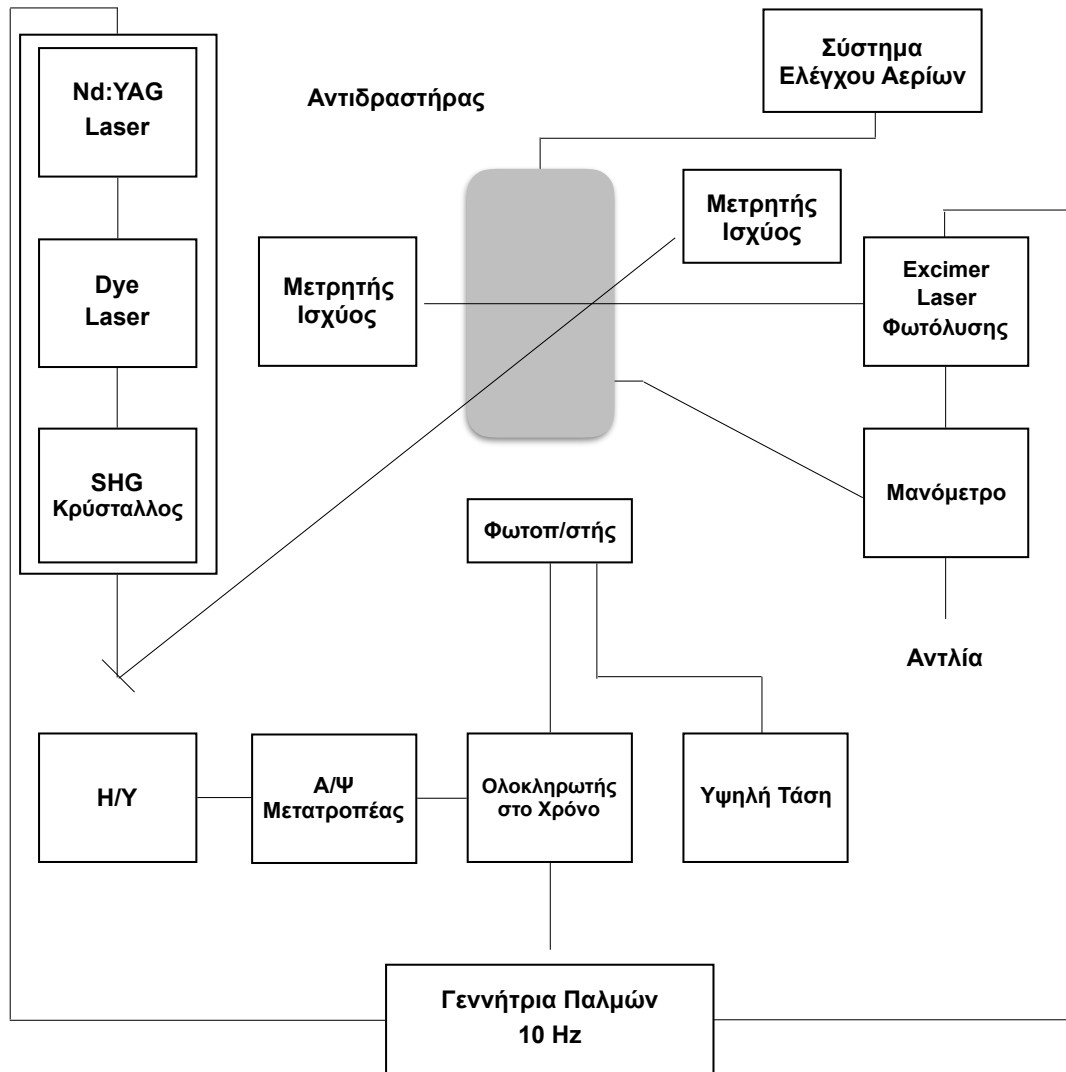
Προκειμένου να καταγραφεί χρονικά ο πληθυσμός του OH και στις δύο περιπτώσεις, το OH διεγείρεται από τη δονητική κατάσταση v=0 της βασικής ηλεκτρονιακής

κατάστασης $X^2\Pi$ στην πρώτη διηγευμένη δονητική κατάσταση $v=1$ της πρώτης ηλεκτρονιακής κατάστασης $A^2\Sigma^+$:

$$\lambda_{\text{exc}} = 282,08 \text{ nm} \quad X^2\Pi \ v=0 \rightarrow A^2\Sigma^+ \ v=1$$

Το μήκος κύματος 282,08 nm παράγεται με ένα μη γραμμικό κρύσταλλο KDP ως η δεύτερη αρμονική (SHG), μήκος κύματος 564,2 nm ενός δεύτερου συστήματος Nd:YAG / Rhodamine 6G dye laser. Το δεύτερο σύστημα laser ενεργοποιείται με ελεγχόμενη καθυστέρηση μετά το excimer laser που προκαλεί φωτόλυση. Ο φθορισμός του OH καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου καθυστέρησης από ένα φωτοπολλαπλασιαστή, που είναι εξοπλισμένος με ένα ειδικό φίλτρο διέλευσης, με μέγιστη διαπερατότητα στα 309 nm και πλάτους $\Delta\lambda_{\text{fwhm}} = 8 \text{ nm}$ (full width half maximum). Καταγράφεται με αυτόν τον τρόπο ο φθορισμός $X^2\Pi \leftarrow A^2\Sigma^+$, που είναι ανάλογος προς τη συγκέντρωση του OH. Ο φθορισμός συλλέγεται κάθετα στις δύο (επίσης κάθετες) δέσμες laser. Το σήμα από τον φωτοπολλαπλασιαστή επεξεργάζεται από έναν ολοκληρωτή χρόνου, ψηφιοποιείται από ένα Αναλογικό/Ψηφιακό (A/D) ηλεκτρονικό κύκλωμα και οδηγείται στον υπολογιστή. Και τα δύο laser συγχρονίζονται με συχνότητα 10 Hz.

Για τη μελέτη της κινητικής του OH, ορίζεται από γεννήτρια παλμών ο χρόνος καθυστέρησης μεταξύ των δύο laser στην περιοχή από 100 μs - 15 ms. Η καταγραφή της συγκέντρωσης του OH σε σχέση με το χρόνο καθυστέρησης των δύο laser πραγματοποιείται για 8 – 10 τιμές καθυστέρησης, όπου για κάθε τιμή λαμβάνεται ο μέσος όρος 100 παλμών από το laser διέγερσης. Στη συνέχεια η συγκέντρωση του εξεταζόμενου οργανικού ρύπου μεταβάλλεται και επαναλαμβάνεται η διαδικασία.



Σχήμα 3.1: Πειραματική διάταξη LIF για τη μέτρηση του φορισμού της ρίζας OH

3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Επιλέγονται πειραματικές συνθήκες, χρησιμοποιώντας υψηλούς λόγους [διοξάνης] προς [OH], ώστε να ελαχιστοποιούνται συστηματικά σφάλματα, περιορίζοντας συνεισφορές δευτερογενών αντιδράσεων του OH στον υπό προσδιορισμό ρυθμό της μελετούμενης αντίδρασης. Ομοίως, αποκλείεται η πιθανότητα παρεμβολής από άλλα προϊόντα φωτόλυσης λόγω της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας laser μήκους κύματος 248 nm, μιας και η οργανική ουσία δεν απορροφά στο μήκος κύματος που παράγονται οι ρίζες OH. Φωτοδιασπώμενα προϊόντα από την οργανική ένωση δεν συνεισφέρουν στην ελάττωση του OH. Σημειώνεται ότι η εξεταζόμενη ένωση είναι πολύ υψηλής καθαρότητας, οπότε η απώλεια ριζών OH από αντιδράσεις με τυχόν προσμείξεις στο μίγμα των αερίων είναι άνευ σημασίας.

Όλα τα πειράματα για τον προσδιορισμό της κινητικής λαμβάνουν χώρα υπό συνθήκες ψευδο-πρώτης τάξης, με τη συγκέντρωση του διαλύτη να είναι σε περίσσεια σε σχέση με τη συγκέντρωση του OH. Είναι δηλαδή:

$$[\text{διαλύτης}] > 100 [\text{OH}]_0.$$

Η συγκέντρωση της διοξάνης κυμαίνεται στην περιοχή $0,88 - 6,23 \cdot 10^{14}$ μόρια cm^{-3} .

Ο ρυθμός της αντίδρασης των ριζών OH ακολουθεί μία απλή εκθετική εξίσωση:

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 \exp(-k't) \quad (14)$$

όπου

$$k' = k [\text{διαλύτη}] + k_d \quad (15)$$

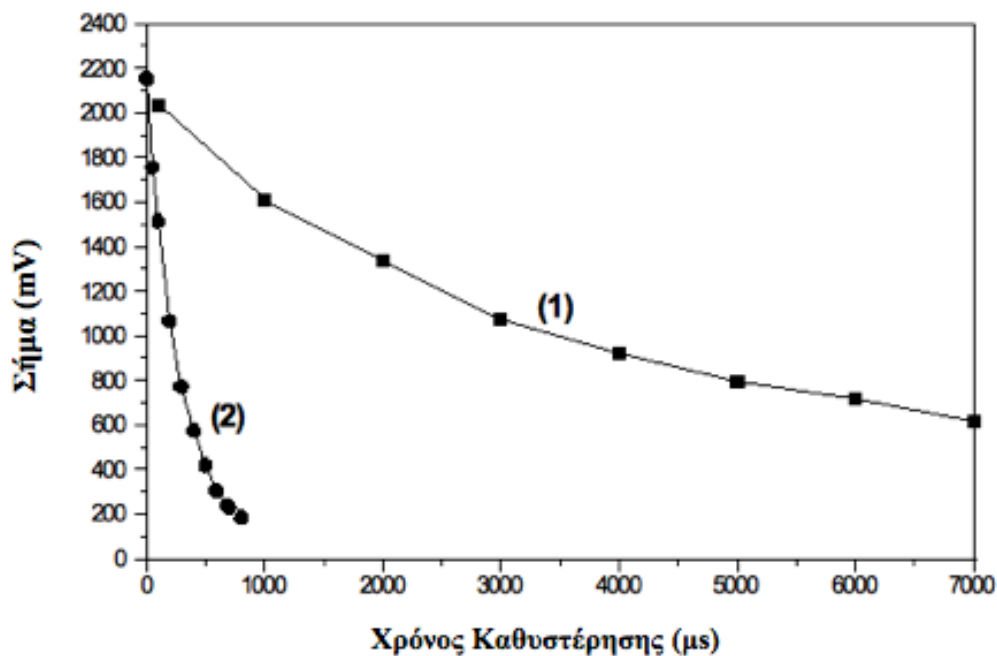
k , είναι ο συντελεστής ρυθμού της αντίδρασης του OH με την πτητική οργανική ένωση,

k_d , είναι η πρώτη τάξης διάσπαση του OH, που είναι ο ρυθμός ελάττωσής του απουσία διοξάνης. Η διάσπαση αυτή οφείλεται στη διάχυση του OH εκτός περιοχής ανίχνευσης και της αντίδρασής του με τυχόν προσμείξεις ακόμη και με H_2O_2 ή με N_2O ,

t , είναι ο χρόνος καθυστέρησης μεταξύ των δύο συστημάτων laser.

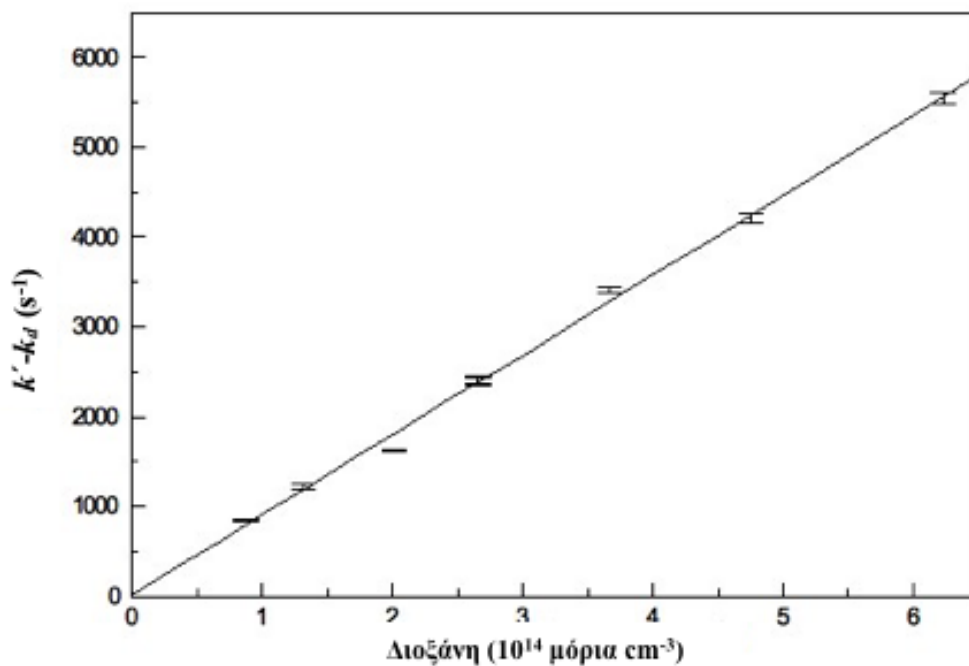
Το σχήμα 3.2 αναφέρεται στην αντίδραση της ρίζας του υδροξυλίου με τη διοξάνη. Καταγράφεται η εξάρτηση του σήματος του φωτοπολλαπλασιαστή από το χρόνο καθυστέρησης των δύο laser. Η καμπύλη (1), με τον εμφανιζόμενο μεγαλύτερο χρόνο μείωσης της [OH] αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση διαλύτη ($[\text{διαλύτης}] = 0$). Από την εκθετική μορφή προκύπτει η τιμή της $k_d = 160 \text{ s}^{-1}$. Η καμπύλη (2) αντιστοιχεί

σε συγκέντρωση διοξάνης $3,65 \cdot 10^{14}$ μόρια cm^{-3} . Ο συντελεστής ρυθμού είναι τώρα 3595 s^{-1} .



Σχήμα 3.2: Μείωση $[\text{OH}]$ σε σχέση με το χρόνο καθυστέρησης των δύο laser :
 (1) απουσία διοξάνης, (2) με $[\text{διοξάνη}] = 3,65 \cdot 10^{14}$ μόρια cm^{-3}

Στο σχήμα 3.3 απεικονίζεται η γραφική παράσταση του $(k' - k_d)$, που κυμαίνεται από 847 έως 5552 s^{-1} , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του διαλύτη. Προκύπτει μία πολύ καλή γραμμική σχέση και ο συντελεστής ρυθμού της αντίδρασης εξάγεται με την εφαρμογή ελαχίστων τετραγώνων. Η τιμή αυτή είναι $k = (9,14 \pm 1,13) \cdot 10^{14} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.



Σχήμα 3.3: Γραφική παράσταση ($k' - k_d$) συναρτήσει της συγκέντρωσης της διοξάνης για θερμοκρασία 294 K και ολική πίεση 100 Torr

Είναι φανερό ότι η μέθοδος LIF, σε συνδυασμό με τη χρονική ανάλυση του λαμβανόμενου φάσματος φθορισμού (Time Resolved), αποτελεί ένα πολύ ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη κινητικών παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τις ατμοσφαιρικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα όταν συμμετέχουν δραστικές ρίζες. Δηλαδή με τον τρόπο αυτό καθίσταται εφικτή η κινητική μελέτη στοιχειωδών αντιδράσεων, κάτι που είναι παντελώς αδύνατο με τις συμβατικές μεθόδους, λόγω του ότι οι ρίζες έχουν πολύ μικρό χρόνο ημιζωής.

4. ΕΦΑΡΜΟΓΗ TR-LIF ΣΤΑ ΥΓΡΑ

4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ TR-LIF

4.1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ TR-LIF

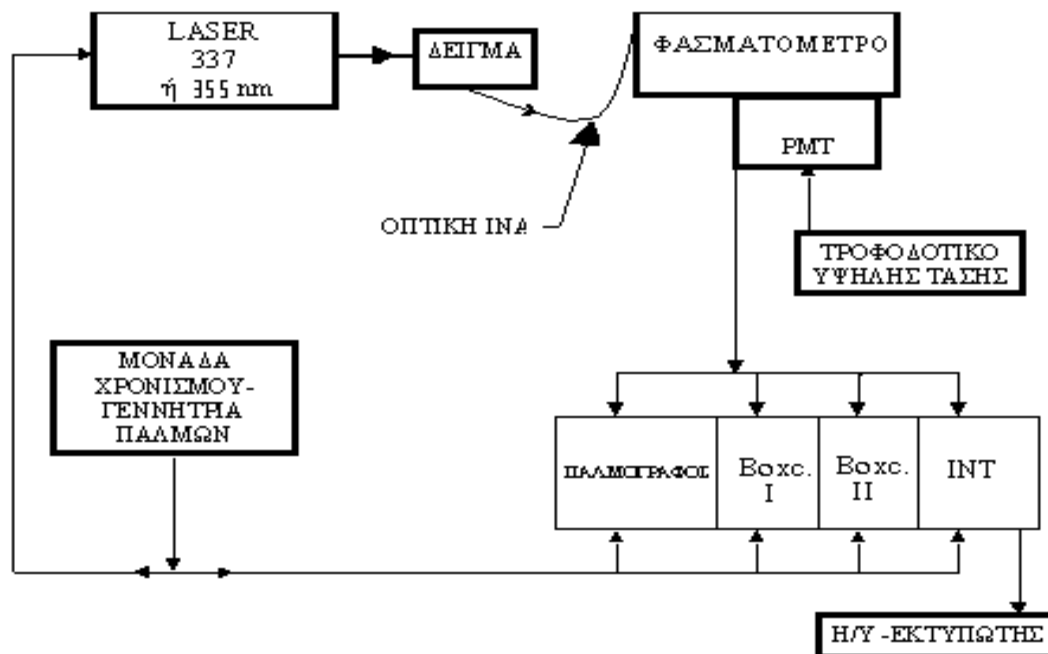
Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιούνται τρία μήκη ακτινοβολίας laser, τα 337, τα 266 και τα 355 nm.

Η ακτινοβολία των 337 nm παράγεται από ένα excimer laser. Ως μίγμα αερίων χρησιμοποιούνται στο θάλαμο του excimer 35 Torr N₂ και περίπου 2,4 atm He. Η ακτινοβολία laser στα 337 nm προκύπτει από μία ηλεκτρική εκκένωση περίπου 35.000 Volts στο θάλαμο του excimer, που έχει ως αποτέλεσμα να παράγεται ακτινοβολία έντασης 3 μJ/παλμό.

Αντίστοιχα, οι ακτινοβολίες στα 266 και 355 nm παράγονται από ένα laser Nd:YAG, γνωστό και ως laser στερεάς κατάστασης. Για τη λειτουργία της παραπάνω συσκευής μέσα σε ένα κρύσταλλο YAG (Yttrium Aluminum Granat) βρίσκονται ιόντα Nd, που αποτελούν και το ενεργό μέσο. Μέσω δύο λαμπών flash, εφαρμόζεται στα άκρα τους τάση περίπου 1.600 Volts, προκαλείται διέγερση στον κρύσταλλο από όπου εκπέμπεται θεμελιώδη ακτινοβολία για αυτό το laser, με μήκος κύματος στα 1064 nm, στην περιοχή του υπέρυθρου. Η θεμελιώδης ακτινοβολία διέρχεται από έναν κρύσταλλο διπλασιασμού (τύπου KDP), όπου λαμβάνεται στην έξοδο ακτινοβολία με μήκος κύματος στα 532 nm, η καλούμενη 2^η αρμονική. Στη συνέχεια αυτή η ακτινοβολία διέρχεται από ένα κρύσταλλο ADP και λαμβάνεται στην έξοδο του ακτινοβολία μήκους κύματος 266 nm με ένταση μερικών μJ, όπου και χρησιμοποιούνται 15-20 μJ για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Με αντίστοιχο κρύσταλλο παράγεται ακτινοβολία μήκους κύματος 355nm, που επίσης χρησιμοποιείται για τη διέγερση των διαλυμάτων.

Η διάρκεια των παλμών της ακτινοβολίας laser είναι 10 ns.



Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη TR-LIF για την ανάλυση υγρών

Το κάθε διάλυμα τοποθετείται μέσα σε έναν υποδοχέα από χαλαζία, όπου με την αντίστοιχη ακτινοβολία laser γίνεται η διέγερση του διαλύματος.

Το σήμα του λαμβανόμενου φθορισμού από τη διέγερση του διαλύματος έχει διάρκεια 25-200 ns, καταγράφεται σε κάθετη διεύθυνση ως προς την ακτινοβολία διέγερσης, είτε τοποθετώντας τον υποδοχέα μπροστά από τη σχισμή (slit) εισόδου του μονοχρωμάτορα (εστιακής απόστασης 600 mm), εφοδιασμένου με φωτοπολλαπλασιαστή για την ανίχνευση του σήματος, είτε μέσω μίας οπτικής ίνας από χαλαζία που συνέλεγε το φθορισμό. Η οπτική ίνα λόγω του υλικού κατασκευής της απορροφάει το λαμβανόμενο φθορισμό μέχρι τα 280 nm, στοιχείο μη επιθυμητό κατά την εξέταση μιγμάτων (βενζίνες), ενώ σε μεγαλύτερα μήκη κύματος η απορροφούμενη ακτινοβολία μειωνόταν σημαντικά έως τα 337 nm.

Κατά τη διέλευση του φθορισμού από το μονοχρωμάτορα γίνεται ανάλυσή του, που σημαίνει αν και πόσο ακτινοβολεί σε συγκεκριμένα μήκη κύματος.

Στη συνέχεια το αναλυόμενο σήμα οδηγείται σε φωτοπολλαπλασιαστή, όπου πραγματοποιείται ενίσχυση του σήματος.

Εναλλακτικά, ο φωτοπολλαπλασιαστής αντικαθίσταται από ένα Πολυκαναλικό Οπτικό Αναλυτή (Optical Multichannel Analyser, OMA III), που λειτουργεί ως μία ηλεκτρονική φωτογραφική πλάκα. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η αποτύπωση

φάσματος εύρους 20 nm περίπου σε κάθε παλμό του laser, χωρίς να είναι αναγκαία η σάρωση του λαμβανόμενου σήματος φθορισμού από το μονοχρωμάτορα.

Τέλος, το σήμα οδηγείται σε μία συσκευή ενισχυτή Boxcar, όπου εκεί είτε ολοκληρώνεται το σήμα στο χρόνο (time integrated), είτε γίνεται ανάλυση αυτού στο χρόνο (time-resolved). Αυτό επιτυγχάνεται με τον ορισμό της πύλης (Gate) στο χρόνο. Εξετάζοντας τις ενώσεις σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα φθορισμού, καταγράφονται διαφορετικής έντασης και μορφής καμπύλες των ενώσεων, που οφείλεται στους διαφορετικούς χρόνους αποδιέγερσης των συστατικών των ενώσεων. Η τάση στην έξοδο του Boxcar (το “φάσμα”) είναι το ολοκλήρωμα του σήματος του φωτοπολλαπλασιαστή. Το Boxcar δίνει τη δυνατότητα ρύθμισης δύο παραμέτρων χρονισμού της “πύλης”: της καθυστέρησης (delay, t_d) και της διάρκειάς της (width, t_w). Με τον τρόπο αυτό προεπιλέγεται εκείνο το μέρος του παλμικού σήματος του φωτοπολλαπλασιαστή, που θα ολοκληρωθεί και μόνον αυτό. Κάθε μέρος του σήματος που καταγράφεται με τη μέθοδο αυτή, περιέχει, εκτός της φασματικής πληροφορίας και επιπλέον πληροφορίες για χρόνους αποδιέγερσης π.χ. των συστατικών ενός μίγματος, όταν αυτοί διαφέρουν σημαντικά.

Το σήμα του παραγόμενου φθορισμού ελέγχεται με συσκευή παλμογράφου. Το προκύπτον σήμα οδηγείται μέσω κατάλληλης κάρτας στον υπολογιστή σε μορφή ASCII, όπου αποθηκεύεται σε ηλεκτρονική μορφή, σε μορφή καμπύλης έντασης φθορισμού – μήκους κύματος εκπομπής φάσματος. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιείται για την αποθήκευση του σήματος στον ηλεκτρονικό υπολογιστή είναι το SR 270, της Stanford Research Systems, εκδ. 1.13 του 1990. Ο μονοχρωμάτορας σαρώνει μία περιοχή περίπου 200 nm, για την ανάλυση του λαμβανόμενου φθορισμού.

Για να επιτευχθεί η ανάλυση του φθορισμού στο χρόνο (time resolved spectroscopy), πρέπει το λαμβανόμενο σήμα να συλλεχθεί μέσα σε χρονικό διάστημα, που επιτυγχάνεται με τον ορισμό πύλης στο χρόνο, ενός συγκεκριμένα χρονικού παραθύρου. Αναλύεται το σήμα ανάλογα με τις παραμέτρους που καθορίζονται για το χρονικό παράθυρο. Οι παράμετροι αυτοί είναι α) τότε θα ενεργοποιείται το παράθυρο για τη συλλογή του φθορισμού, μετά τη διέγερση του δείγματος με την ακτινοβολία laser, t_d , β) το πλάτος του παραθύρου, t_w , που σημαίνει για πόσο χρονικό διάστημα θα συλλέγεται (καταγράφεται) ο φθορισμός. Περισσότερη ανάλυση για τη χρονική καταγραφή του φάσματος έχει δοθεί στο Θεωρητικό Μέρος (Κεφ. 1.3.7).

Κατά την εκτέλεση των πρώτων ποιοτικών μετρήσεων συλλέγεται ο φθορισμός του εξεταζόμενου δείγματος σε μία ευρεία περιοχή του φάσματος, το σήμα ολοκληρώνεται χρονικά, για να διαπιστωθούν περιοχές φθορισμού με ιδιαίτερες κορυφές (ποιοτικός προσδιορισμός).

Αφότου καταγραφεί το ποιοτικό φάσμα φθορισμού, γίνεται επιλεκτική ανάλυση του σήματος σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, με το μονοχρωμάτορα να βρίσκεται σταθερός σε αυτήν την ένδειξη. Σε αυτή τη φάση εκτελούνται και οι ποσοτικές μετρήσεις, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του διαλύματος, συσχετίζοντάς τη με τη λαμβανόμενη ένταση φθορισμού (ποσοτικός προσδιορισμός). Η συσχέτιση μήκους κύματος φθορισμού και λαμβανόμενης έντασης ακτινοβολίας σε συγκεκριμένο μήκος κύματος γίνεται με γραμμικό μοντέλο.

Οι παράμετροι που καθορίζουν το φθορισμό της λαμβανόμενης ουσίας είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser διέγερσης, η έντασή της, καθώς επίσης και το οριζόμενο παράθυρο (χρονική πύλη) του Boxcar.

Ανάλογα με την κατηγορία του δείγματος οι δύο πρώτες παράμετροι γίνεται προσπάθεια να παραμένουν σταθερές.

4.1.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

A. Διαλύματα Αρωματικών Υδρογονανθράκων

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται είναι οι ακόλουθοι:

- Βενζόλιο
- Τολουόλιο
- Ξυλόλιο
- Ανθρακένιο
- Πυρένιο
- Φλουορανθένιο
- Φαινανθρένιο
- Φλουορένιο
- Χρυσένιο
- Βενζο(α)πυρένιο

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες σε αρχική μορφή παραλαμβάνονται σε μορφή σκόνης. Παρασκευάζονται διαλύματά τους, με διαλύτη το εξάνιο. Δεν χρησιμοποιείται ως διαλύτης το νερό γιατί οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες εμφανίζουν ελάχιστη διαλυτότητα στο εν λόγω μέσο.

B. Κλάσματα Πετρελαίου.

Τα κλάσματα πετρελαίου που χρησιμοποιούνται είναι εμπορικά δείγματα από πρατήρια καυσίμων, όπως της BP, της ΕΛΙΝ και της TEXACO. Τα κλάσματα πετρελαίου είναι οι κοινώς λεγόμενες βενζίνες, πιο συγκεκριμένα:

- Αμόλυβδη
- Super Αμόλυβδη
- Κηροζίνη

Όλες οι παραπάνω βενζίνες χρησιμοποιούνται σε υδατικά διαλύματα. Πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι οι βενζίνες είναι κυρίως ενώσεις του εξανίου, του επτανίου και του οκτανίου. Σε κάθε τύπο βενζίνης προστίθενται διάφορες ενώσεις που επηρεάζουν τον αριθμό οκτανίου της ως καυσίμου. Λόγω ακριβώς της σύνθεσής τους είναι ελάχιστα διαλυτές στο νερό. Επειδή όμως ο στόχος της εργασίας είναι να προσεγγιστεί το πρόβλημα της ρύπανσης στο περιβάλλον, για αυτό επιλέγεται να παρασκευαστούν υδατικά διαλύματα των βενζινών.

4.1.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ TR-LIF

Στην αρχή πραγματοποιείται προετοιμασία του προς εξέταση δείγματος. Γίνεται η παρασκευή του διαλύματος, με διάλυση των προς εξέταση ενώσεων με διαλύτες εξάνιο ή νερό. Για τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες λαμβάνεται ποσότητά τους από ζυγό ακριβείας και στη συνέχεια προστίθεται ο διαλύτης για την παρασκευή διαλύματος συγκεκριμένης συγκέντρωσης. Όσον αφορά τα εμπορικά δείγματα των βενζινών λαμβάνεται ποσότητά τους με ογκομετρικό κύλινδρο και στη συνέχεια επιτελείται η διάλυσή τους με το διαλύτη, που είναι το νερό. Και στις δύο ομάδες πειραμάτων οι περιεκτικότητες κυμαίνονται από 50 έως 100 ppm.

Για την εκτέλεση ποσοτικών μετρήσεων, από τα αρχικά παρασκευασμένα διαλύματα πραγματοποιούνται συνεχείς αραιώσεις με τον ίδιο διαλύτη, για να επιτευχθούν διαλύματα μικρότερων συγκεντρώσεων.

Ένα άλλο στάδιο προετοιμασίας είναι να πραγματοποιηθεί βιβλιογραφική τεκμηρίωση για τα φάσματα απορρόφησης των προς εξέταση ενώσεων. Προκειμένου μία ένωση να δώσει ικανοποιητικό σήμα φθορισμού, θα πρέπει να διεγερθεί με συγκεκριμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας. Για όλες τις προς εξέταση ενώσεις

αναζητούνται τα φάσματα απορρόφησης, οπότε με βάση αυτό το στοιχείο επιλέγεται ποιο μήκος κύματος ακτινοβολίας laser θα χρησιμοποιηθεί για τη διέγερση. Στην περίπτωση των μιγμάτων, π.χ. βενζίνες, γίνεται αναζήτηση των φασμάτων απορρόφησης των επιμέρους συστατικών τους, από τη σύγκριση αυτών επιλέγεται τελικά το επιθυμητό μήκος διέγερσης.

Από τη στιγμή που παρασκευάζονται τα διαλύματα, ακολουθεί η μέτρηση του επαγόμενου φθορισμού του διαλύματος με ακτινοβολία laser. Το διάλυμα τοποθετείται σε υποδοχέα (κελί) από χαλαζία. Ακτινοβολία laser επιθυμητού μήκους κύματος (266 ή 337 ή 355 nm) διέρχεται από τον υποδοχέα, αφού πρώτα ρυθμίζεται η κατεύθυνσή της, περνώντας μέσα από φακούς και καθρέπτες, όλα κατάλληλα τοποθετημένα, ώστε η ακτινοβολία laser να ευθυγραμμίζεται και να προσπίπτει οριζόντια πάνω στον υποδοχέα, στο ύψος των σχισμών του μονοχρωμάτορα. Αυτή η ευθυγράμμιση έχει ως αποτέλεσμα να προσπίπτει ακτινοβολία laser χαμηλότερης έντασης από εκείνης που έχει όταν εξέρχεται από τη συσκευή του laser. Η ακτινοβολία laser προτού προσπέσει στο δείγμα, μετράται η έντασή της με μετρητή ενέργεια παλμών.

Κατά την εξέταση των δειγμάτων των βενζινών ο υποδοχέας τοποθετείται μπροστά από τη σχισμή του μονοχρωμάτορα, από όπου συλλέγεται το σήμα του φθορισμού.

Κατά την εξέταση των πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων, κάθετα στη διέλευση της ακτινοβολίας laser από το δείγμα, τοποθετείται οπτική ίνα από χαλαζία, που συλλέγει τον παραγόμενο φθορισμό.

Κατά την εκτέλεση κάθε μέτρησης καταγράφονται οι ακόλουθες παράμετροι.

- Εξεταζόμενη Ουσία
- Χρησιμοποιούμενος Διαλύτης
- Συγκέντρωση Διαλυμένης Ουσίας (ppm)
- Μήκος Κύματος Ακτινοβολίας Laser Διέγερσης (nm)
- Ένταση Ακτινοβολίας Laser (μJ)
- Ρυθμός Σάρωσης Μονοχρωμάτορα (nm/min)
- Περιοχή Σάρωσης Μονοχρωμάτορα (από nm έως nm)
- Πλάτος Σχισμών Εισόδου Μονοχρωμάτορα (μm)
- Τάση Φωτοπολλαπλασιαστή (V)

Ρυθμίσεις Ενισχυτή Boxcar

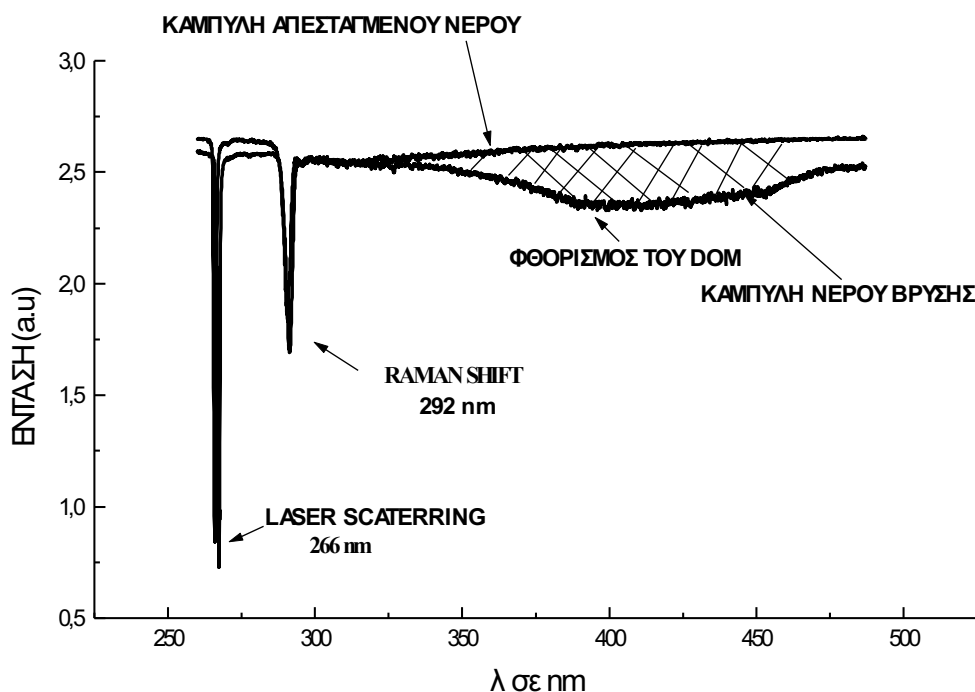
1. Πλάτος Παραθύρου (Πύλης)
Κλίμακα (ns)
Πολλαπλασιαστής
2. Καθυστέρηση της Πύλης στο Χρόνο
Κλίμακα (ns)
Πολλαπλασιαστής
3. Ευαισθησία του Ενισχυτή (V)

4.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η όλη προσπάθεια ξεκινά από αρχικό επίπεδο, χωρίς να υπάρχει προηγούμενη ερευνητική εμπειρία. Έτσι, γίνεται πρώτα ποιοτική προσέγγιση των εξεταζόμενων ενώσεων, μέσα από εξαντλητική επανάληψη των μετρήσεων, αλλάζοντας ανάλογα τις πειραματικές παραμέτρους, κάνοντας τελικά αποδεκτές μόνο κάποιες τιμές αυτών όταν διαπιστώνεται ικανοποιητικό λαμβανόμενο σήμα φθορισμού. Αφού επιτευχθεί αυτό το στάδιο, κρατώντας σταθερό το μήκος κύματος του μονοχρωμάτορα, πραγματοποιούνται ποσοτικές μετρήσεις των ενώσεων, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωσή τους και παρατηρώντας τη μεταβολή του σήματος φθορισμού με γραμμική προσέγγιση.

4.2.1 ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΕΣΤΑΓΜΕΝΟΥ ΚΑΙ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

Παρουσιάζονται αρχικά φάσματα φθορισμού απεσταγμένου νερού και νερού βρύσης με μήκος κύματος διέγερσης της ακτινοβολίας laser 266nm.

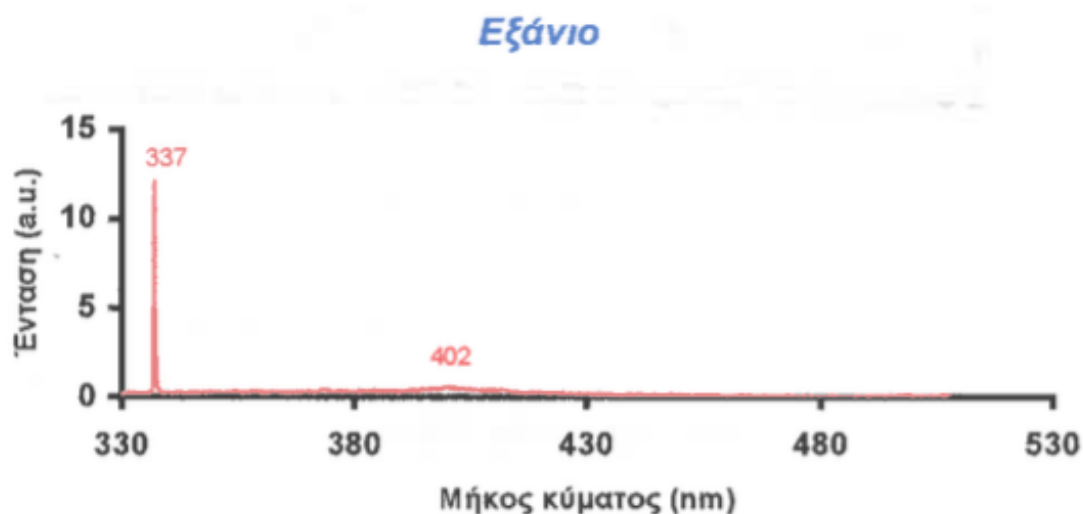


Σχήμα 4.2: Φάσματα φθορισμού απεσταγμένου νερού και νερού βρύσης, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία laser 266 nm

Η μεγάλη κορυφή αριστερά, στα 266 nm, οφείλεται στην ελαστική σκέδαση του laser (laser scattering), ενώ η επόμενη μικρότερη κορυφή αντιστοιχεί στην ανελαστική σκέδαση (φαινόμενο Raman ή Raman shift).

Το νερό της βρύσης περιέχει διαλυμένη οργανική ύλη, γνωστή ως DOM, από το Dissolved Organic Matter. Η ύλη αυτή φθορίζει, που έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζεται μία χαρακτηριστική καμπύλη φθορισμού στην περιοχή μεταξύ 360 και 470 nm, όπως εμφανίζεται στο σχήμα 4.2. Η ανίχνευση του φθορισμού από τη διαλυμένη οργανική ύλη, που βρίσκεται σε ελάχιστη ποσότητα στο νερό, αποδεικνύει τη μεγάλη ευαισθησία της μεθόδου, όσον αφορά στην ανίχνευση οργανικών ουσιών. Επίσης, η περιοχή που φθορίζει το DOM δεν προσφέρεται για αξιόπιστη παρατήρηση του φθορισμού οργανικών ουσιών, αφού ο φθορισμός των τελευταίων προστίθεται στο φθορισμό του DOM (Μαυρόπουλος κ.ά., 1997).

Παρουσιάζεται το φάσμα φθορισμού του εξανίου (C_6H_{14}), Σχ. 4.3, όταν διεγείρεται με ακτινοβολία που προέρχεται από laser N_2 , στα 337 nm. Το εξάνιο χρησιμοποιείται ως διαλύτης των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs), μιας και αποτελεί έναν πολύ καλό διαλύτη τους.

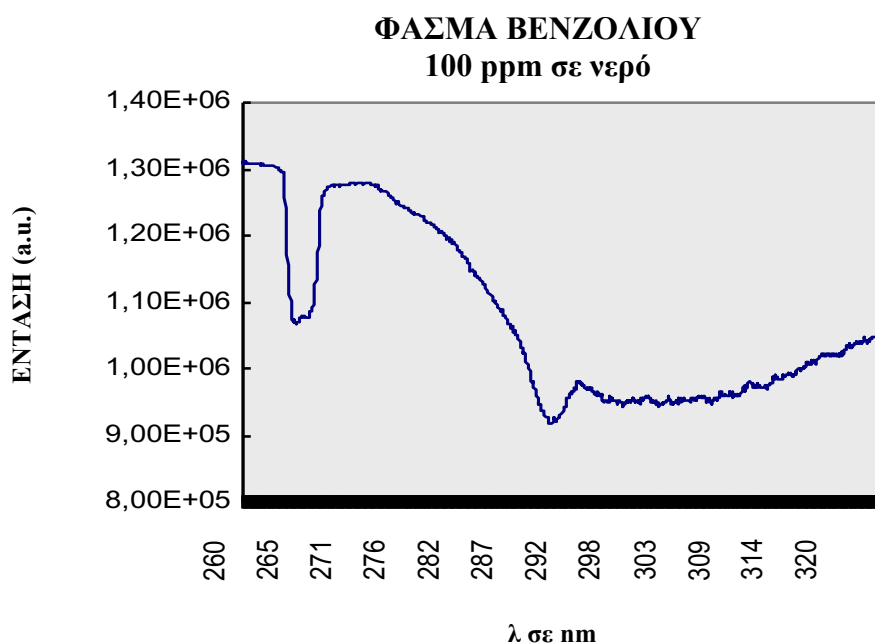


Σχήμα 4.3: Φάσμα φθορισμού εξανίου, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία laser 337 nm

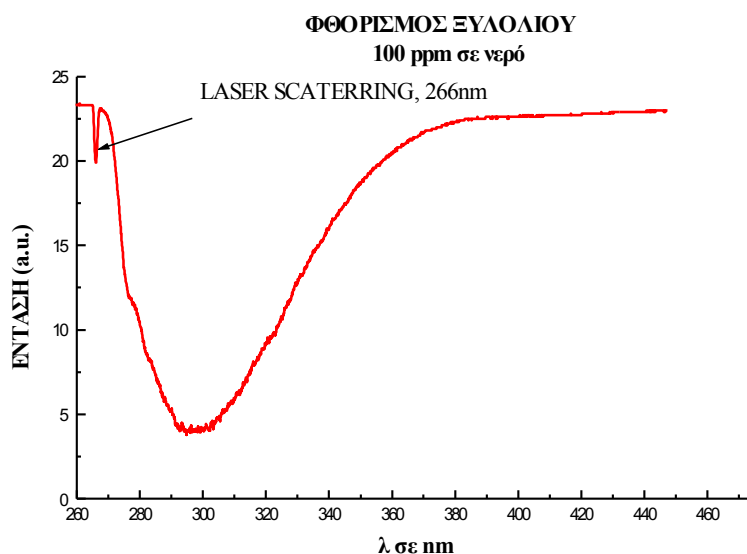
Από το παραπάνω σχήμα προκύπτει ο φθορισμός του εξανίου είναι αμελητέος, στοιχείο που αποδεικνύει ότι δεν θα επηρεάσει το παραγόμενο φθορισμό από τα διαλύματά του με τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

4.2.2 ΦΑΣΜΑΤΑ ΜΟΝΟΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Παρουσιάζονται τα φάσματα LIF του βενζολίου και του ξυλολίου σε διαλύματά τους 100 ppm με νερό, σχήματα 4.4 και 4.5, όταν διεγείρονται με ακτινοβολία laser 266 nm. Στην περίπτωση του ξυλολίου φαίνεται η μεγαλύτερη ένταση του φάσματος εκπομπής, που οφείλεται στη διαφορά της δομής του με το βενζόλιο. Ειδικότερα, το ξυλόλιο απορροφά και εκπέμπει περισσότερο φθορισμό όταν ακτινοβολείται με μήκος κύματος στα 266 nm.



Σχήμα 4.4: Φάσμα εκπομπής διαλύματος βενζολίου 100 ppm σε νερό, με ακτινοβολία laser 266 nm

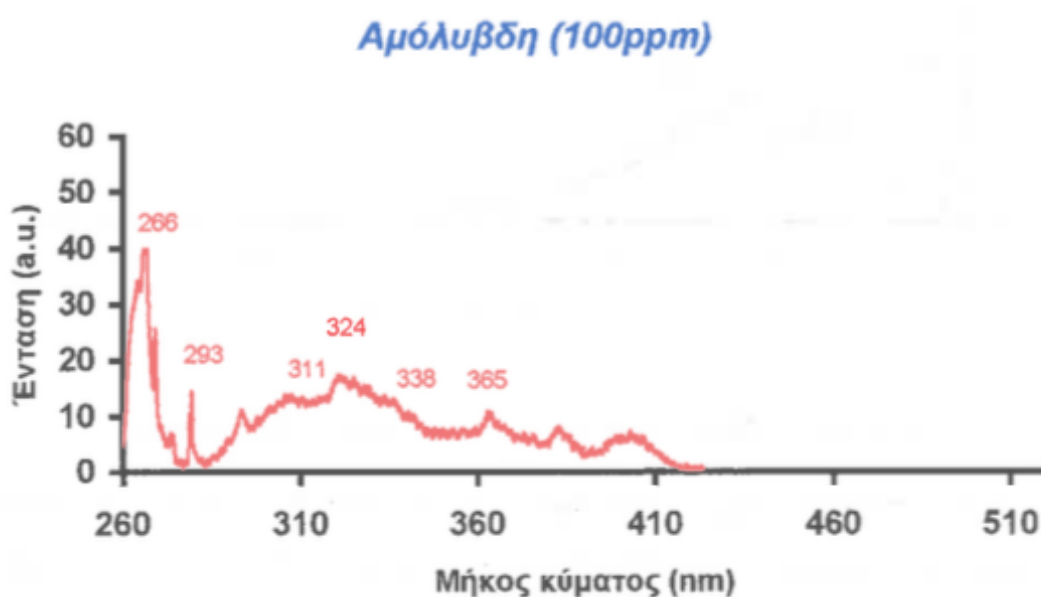


Σχήμα 4.5: Φάσμα εκπομπής διαλύματος ξυλολίου 100 ppm σε νερό, με ακτινοβολία laser 266 nm

4.2.3 ΦΑΣΜΑΤΑ BENZINΩΝ

Οι βενζίνες είναι κλάσματα της διύλισης του πετρελαίου, οπότε περιέχουν εξάνιο, επτάνιο και οκτάνιο κυρίως. Επίσης περιέχουν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ποσότητες αρωματικών ενώσεων, όπως βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλιο (ποιο γνωστές αυτές οι ενώσεις ως BTX), οι οποίες βελτιώνουν τον αριθμό οκτανίου του καυσίμου, δηλαδή την αντικροτικότητα του. Τα υδατικά διαλύματα των BTX δεν απορροφάνε ιδιαίτερα ακτινοβολία στα 266 και 355 nm, λόγω της δομής τους.

Παρουσιάζονται φάσματα φθορισμού δειγμάτων εμπορικών βενζινών. Για την αμόλυβδη βενζίνη ένα ολοκληρωμένο στο χρόνο σήμα δίνεται για ένα υδατικό της διάλυμα 100 ppm, που ακτινοβολείται με μήκος κύματος 266 nm (σχ. 4.6).

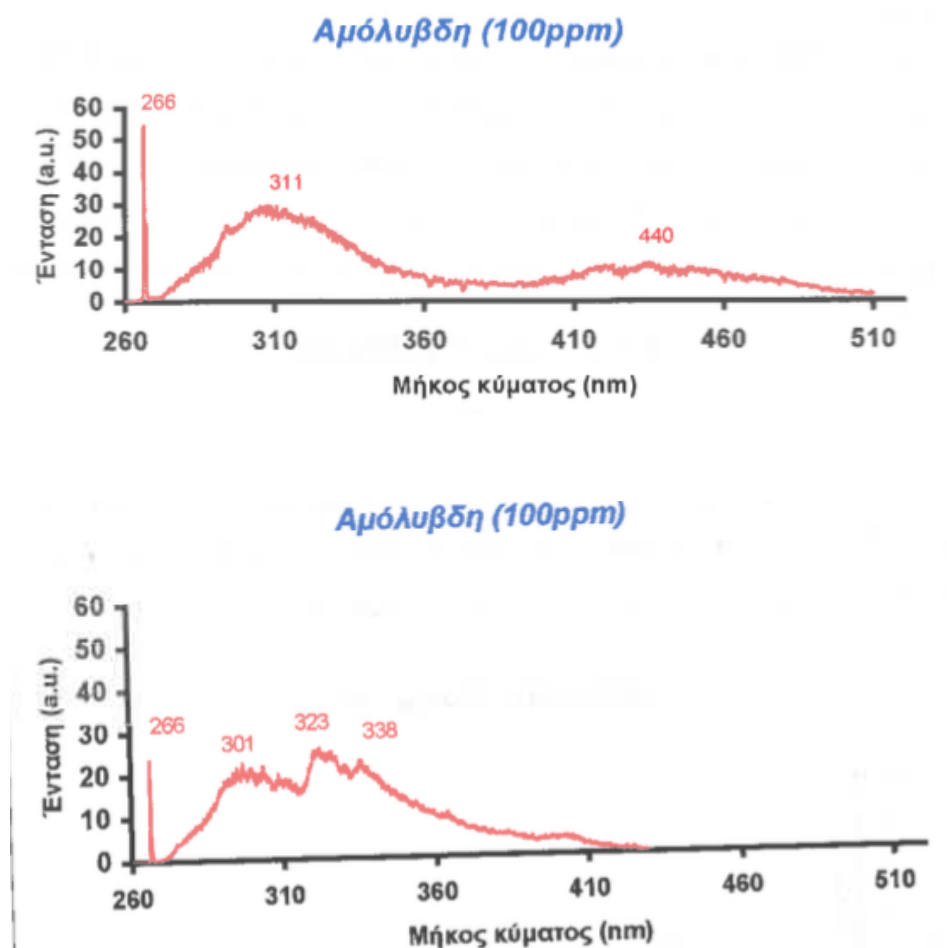


Σχήμα 4.6: Φάσμα εκπομπής διαλύματος αμόλυβδης 100 ppm σε νερό, με ακτινοβολία laser 266 nm

Παρατηρούνται κορυφές στα 266, στα 293 nm, επίσης περιοχή φθορισμού από 300 έως 410 nm. Η κορυφή στα 266 nm οφείλεται στην ελαστική σκέδαση της ακτινοβολίας laser. Η επόμενη στα 293 nm οφείλεται στην ανελαστική σκέδαση του φαινομένου Raman, που δείχνει τη δονητική διέγερση ενός μορίου, οφειλόμενη στην απορρόφηση μέρους της ενέργειας του φωτονίου. Στην περίπτωση του μορίου του νερού είναι $3,651 \text{ cm}^{-1}$. Αυτές οι δύο κορυφές επιτρέπουν τη βαθμονόμηση του άξονα, που προκύπτει από τη σύρση του μονοχρωμάτορα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

Το εκπεμπόμενο σήμα της αμόλυβδης βενζίνης παρουσιάζει τη μορφή του σχήματος (σχ. 4.6), για σταθερό μήκος κύματος ανάλυσης στο μονοχρωμάτορα, ακριβώς όπως

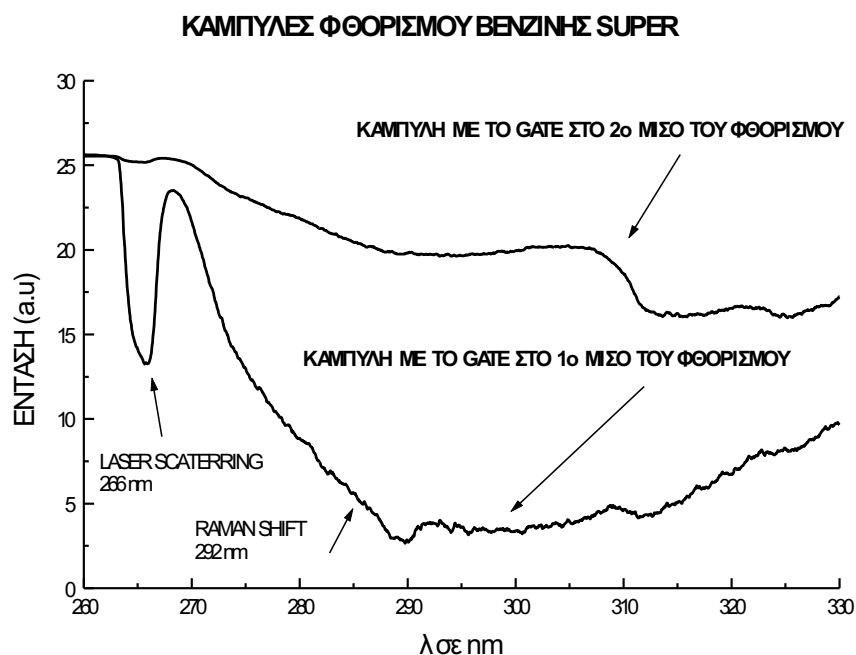
παρουσιάζεται στον παλμογράφο. Ορίζεται η χρονική πύλη (παράθυρο) να συλλέξει την ακτινοβολία εκπομπής από το 1^ο μέρος της, ενώ στη συνέχεια από το 2^ο μέρος. Λαμβάνονται τα αντίστοιχα φάσματα (σχήμα 4.7).



Σχήμα 4.7: Φάσμα εκπομπής διαλύματος αμόλυβδης 100 ppm σε νερό, με ακτινοβολία laser 266 nm, αναλυόμενο στο χρόνο, (α) 1^ο μέρος, (β) 2^ο μέρος

Μία παρατήρηση και για τα δύο σχήματα είναι ότι παρουσιάζεται η κορυφή της ακτινοβολίας laser στα 266 nm. Ιδιαίτερα στο σχήμα 4.7 δεν θα αναμενόταν να εμφανίζεται η τελευταία μιας και συλλέγεται φθορισμός σε χρονικά ύστερο διάστημα από την επίδραση της ακτινοβολίας laser. Καθώς ο μονοχρωμάτορας σαρώνει την εκπεμπόμενη ακτινοβολία ισχυρό σήμα από την ακτινοβολία διέγερσης laser (εδώ στα 266 nm) προσπίπτει στον φωτοπολλαπλασιαστή, που έχει ως αποτέλεσμα λόγω της ευαισθησίας του να υπάρχει κορεσμός στη λειτουργία του, οδηγώντας στην πλάτυνση του σήματος στα 266 nm, και να εισέρχεται έτσι στη δεύτερη χρονική πύλη, εμφανίζοντας το στον παλμογράφο.

Από τη σύγκριση των φασμάτων με χρονική ανάλυση της αμόλυβδης βενζίνης διαπιστώνεται ότι η τελευταία έχει συστατικά που έχουν μικρό χρόνο αποδιέγερσης, και άλλα που έχουν μεγάλο χρόνο αποδιέγερσης. Π.χ. η κορυφή στα 311 nm προέρχεται από συστατικό με μικρό χρόνο αποδιέγερσης, μιας και εμφανίζεται με μειωμένη ένταση στο 2^ο κομμάτι του εκπεμπόμενου σήματος. Αντιθέτως οι κορυφές στα 323, στα 338 και στα 365 nm εμφανίζονται ευκρινέστερα στο δεύτερο κομμάτι του χρονικά αναλυόμενου σήματος φθορισμού της βενζίνης, που υποδηλώνει συστατικά με μεγαλύτερο χρόνο αποδιέγερσης.

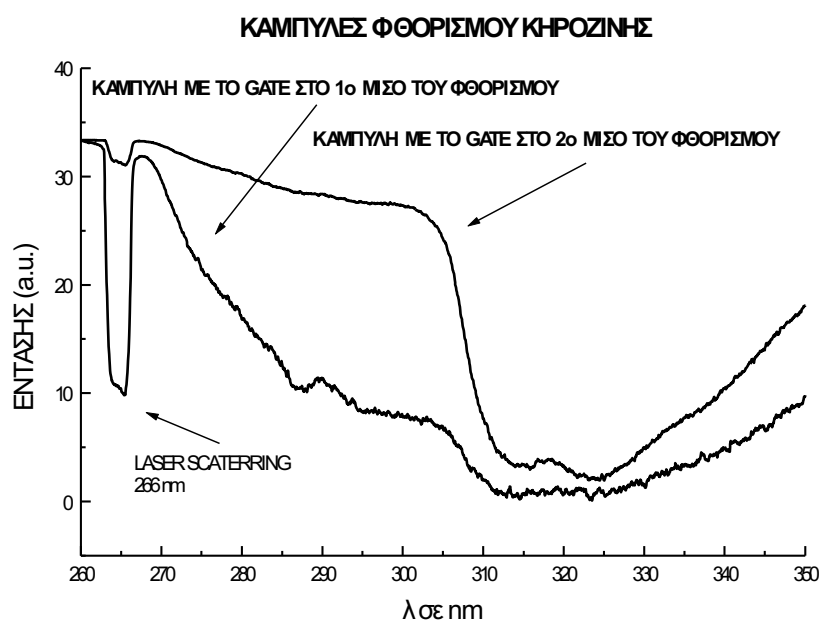


Σχήμα 4.8: Φάσματα εκπομπής βενζίνης super, με διαφορετικές ρυθμίσεις της πύλης στο χρόνο (Boxcar), με ακτινοβολία laser 266 nm

Το φάσμα μίας βενζίνης super σε υδατικό διάλυμα παρουσιάζεται στο σχήμα 4.8, που έχει ληφθεί με τη χρήση ολοκληρωτή με πύλη στο χρόνο (Boxcar). Ο φθορισμός που καταγράφεται είναι εκτός της περιοχής του DOM, οπότε συμπεραίνεται ότι οφείλεται αποκλειστικά στη βενζίνη super. Παρατηρείται η διαφορά του σήματος φθορισμού για τις δύο καμπύλες λόγω της ρύθμισης της πύλης που καταγράφει το σήμα φθορισμού του δείγματος στο χρόνο. Η καμπύλη που αντιστοιχεί στο δεύτερο κομμάτι του φθορισμού (όπως ορίζεται από τον παλμογράφο), είναι ασθενέστερη σε ένταση από εκείνη που αντιστοιχεί στο πρώτο κομμάτι του φθορισμού. Επίσης, δεν παρουσιάζεται η ελαστική και ανελαστική σκέδαση της ακτινοβολίας laser, εδώ στα 266 nm, επομένως δίνει περισσότερα στοιχεία σε σχέση με την καμπύλη του πρώτου

χρονικά μέρους. Είναι η χαρακτηριστική η κορυφή περίπου στα 310 nm στην καμπύλη του 2^{ου} μέρους, η οποία δεν διακρίνεται στην καμπύλη για το 1^ο μέρος του φθορισμού. Ορίζοντας κατάλληλα το παράθυρο καταγραφής (πύλη) του ολοκληρωτή στο χρόνο, αποκαλύπτονται πληροφορίες που χωρίς τη χρήση του παραθύρου δεν θα διακρίνονταν, όπως συμβαίνει και στο 1^ο κομμάτι του φθορισμού.

Τα ίδια ισχύουν και για το λαμβανόμενο φάσμα από υδατικό διάλυμα κηροζίνης. Εδώ η χαρακτηριστική κορυφή που εμφανίζεται στο 2^ο μέρος του φθορισμού είναι στα 325 nm. Κατά τα άλλα ισχύουν όσα αναφέρθηκαν και στο φάσμα της βενζίνης super.

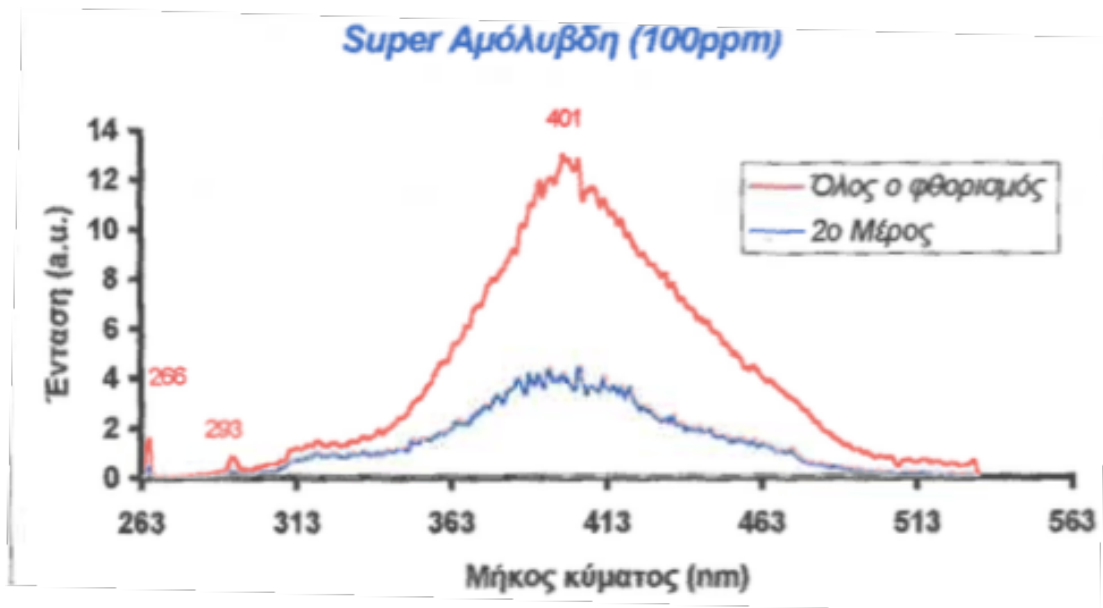


Σχήμα 4.9: Φάσμα εκπομπής κηροζίνης, με διαφορετικές ρυθμίσεις του παραθύρου (πύλης) στο χρόνο (Boxcar), με ακτινοβολία laser 266 nm

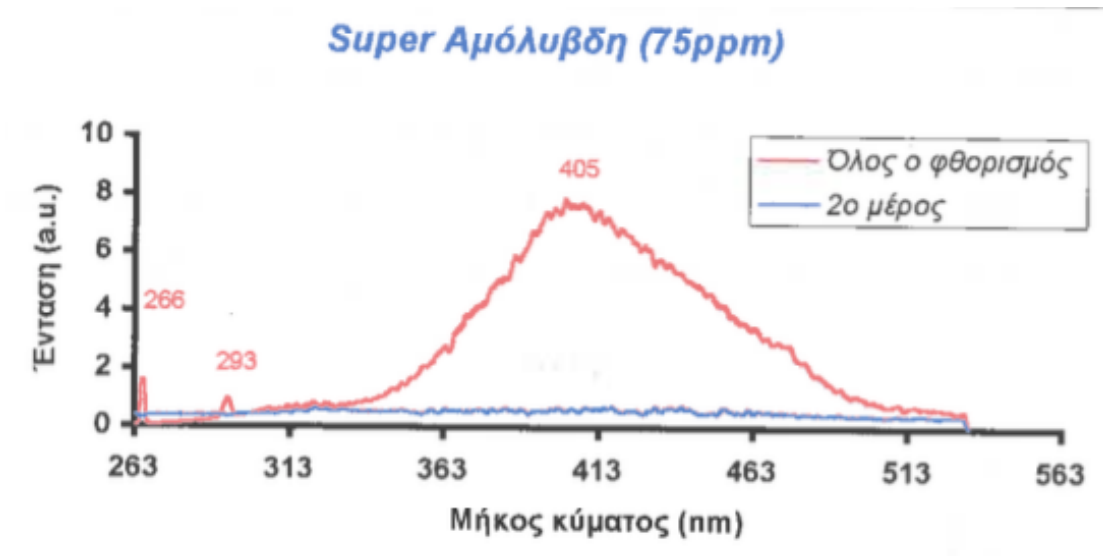
Προκύπτει το συμπέρασμα ότι αλλάζοντας τις ρυθμίσεις της θέσης της πύλης στο χρόνο μεταβάλλεται το λαμβανόμενο φάσμα εκπομπής, που είναι αντιπροσωπευτικό για την κάθε εξεταζόμενη ένωση.

Παρουσιάζονται τα φάσματα φθορισμού μίας super αμόλυβδης βενζίνης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις 100, 75 και σε 25 ppm (σχήματα 4.10 - 4.12). Παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις μία χαρακτηριστική καμπύλη στο λαμβανόμενο φθορισμό από 400 έως 415 nm. Ο φθορισμός στο 2^ο κομμάτι του σήματος για χαμηλές συγκεντρώσεις σχεδόν μηδενίζεται, που σημαίνει ότι τα συστατικά της super αμόλυβδης βενζίνης δεν φθορίζουν σε βραδύτερους χρόνους. Ακόμη, διαπιστώνεται μία αναλογία στην ένταση του λαμβανόμενου φθορισμού και

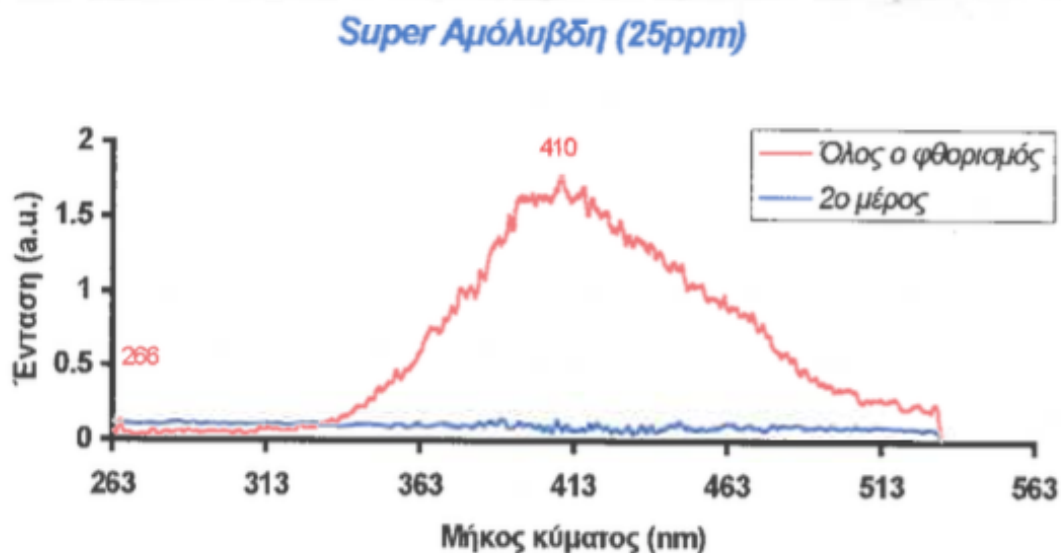
της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος. Δεν πρέπει πάντως να αγνοείται η χαμηλή διαλυτότητα της super αμόλυβδης βενζίνης στο νερό.



Σχήμα 4.10: Φάσμα εκπομπής διαλύματος super αμόλυβδης (100 ppm), με διαφορετικές ρυθμίσεις του παραθύρου (πύλης) στο χρόνο (Boxcar), με ακτινοβολία laser 266 nm



Σχήμα 4.11: Φάσμα εκπομπής διαλύματος super αμόλυβδης (75 ppm), με διαφορετικές ρυθμίσεις του παραθύρου (πύλης) στο χρόνο (Boxcar), με ακτινοβολία laser 266 nm



Σχήμα 4.12: Φάσμα εκπομπής διαλύματος super αμόλυβδης (25 ppm), με διαφορετικές ρυθμίσεις του παραθύρου (πύλης) στο χρόνο (Boxcar), με ακτινοβολία laser 266 nm

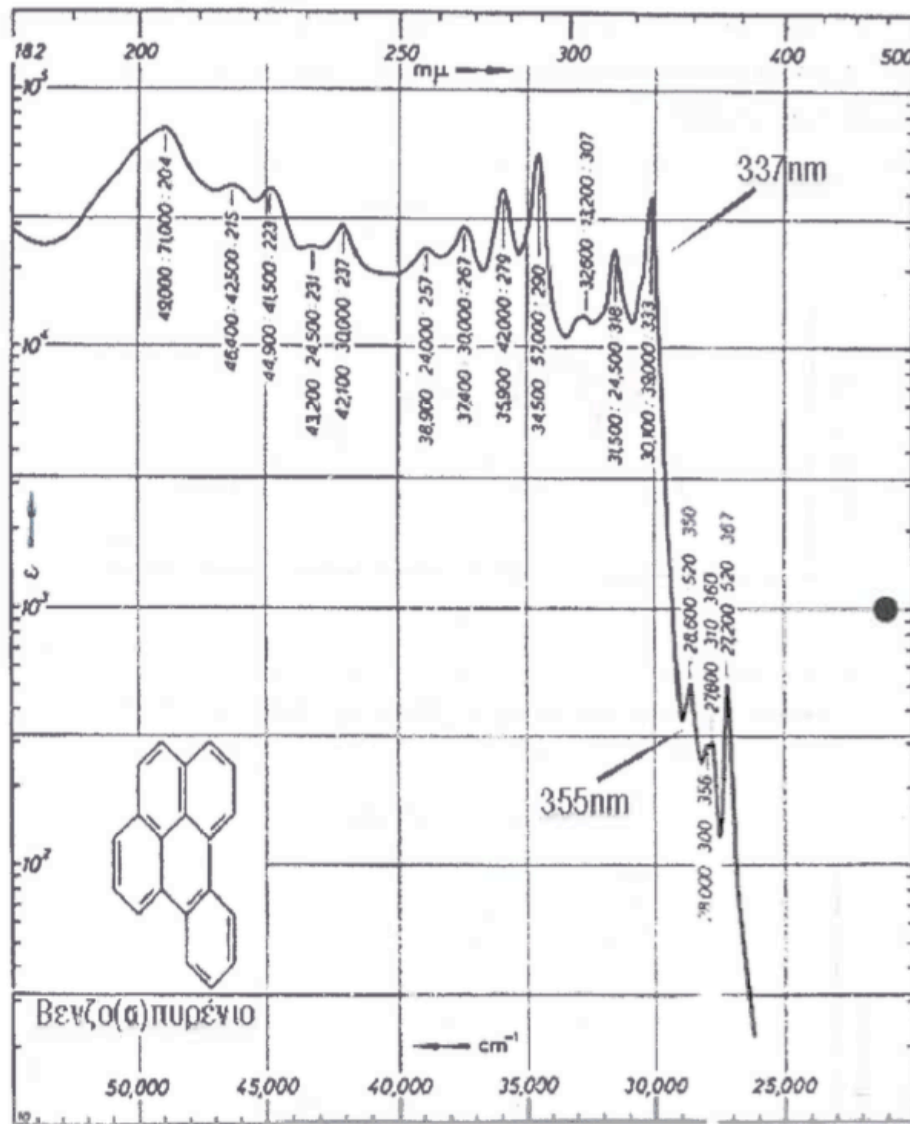
Συγκρίνοντας το φάσμα της αμόλυβδης και της super αμόλυβδης βενζίνης παρατηρείται ότι η πρώτη εκπέμπει φθορισμό σε μικρότερα μήκη κύματος (από 295 έως 410 nm) ενώ η δεύτερη σε μεγαλύτερα (από 365 έως 480 nm). Το ίδιο προκύπτει όταν τα παραπάνω φάσματα των διαφορετικών βενζινών συγκριθούν ως προς τη χρονική ανάλυση του σήματος φθορισμού τους. Π.χ. το 2^ο κομμάτι του φθορισμού της αμόλυβδης δίνει σήμα σε μία περιοχή, ενώ στη super όχι. Στοιχείο που επιτρέπει να αποτελέσει κριτήριο ταυτοποίησης κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό αυτών των μιγμάτων. Αποδεικνύεται με αυτόν τον τρόπο η χρησιμότητα της τεχνικής ως μεθόδου για το γρήγορο ποιοτικό προσδιορισμό μιγμάτων. Η διαφορά στο φθορισμό των δύο τύπων βενζινών μπορεί να αποδοθεί στο ότι η αμόλυβδη βενζίνη εμπεριέχει ελαφριές αρωματικές ενώσεις, που όπως προηγούμενα αναφέρθηκε αυξάνουν τον αριθμό οκτανίου της ως καυσίμου, εκπέμποντας φθορισμό σε χαμηλότερα μήκη κύματος. Σε αντίθεση με τη super αμόλυβδη που περιέχει πρόσθετα για την αύξηση ακόμη περισσότερο του αριθμού οκτανίου.

4.2.4 ΦΑΣΜΑΤΑ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Για τη μελέτη του φθορισμού των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) χρησιμοποιείται ως διαλύτης το εξάνιο. Οι λόγοι

που υπαγορεύουν την επιλογή αυτή είναι: α) το εξάνιο αποτελεί πολύ καλό διαλύτη των περισσότερων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, β) το εξάνιο δίνει σχεδόν μηδενικό φάσμα εκπομπής όταν διεγείρεται από laser αζώτου (στα 337 nm), όπως φάνηκε στο σχήμα 4.3.

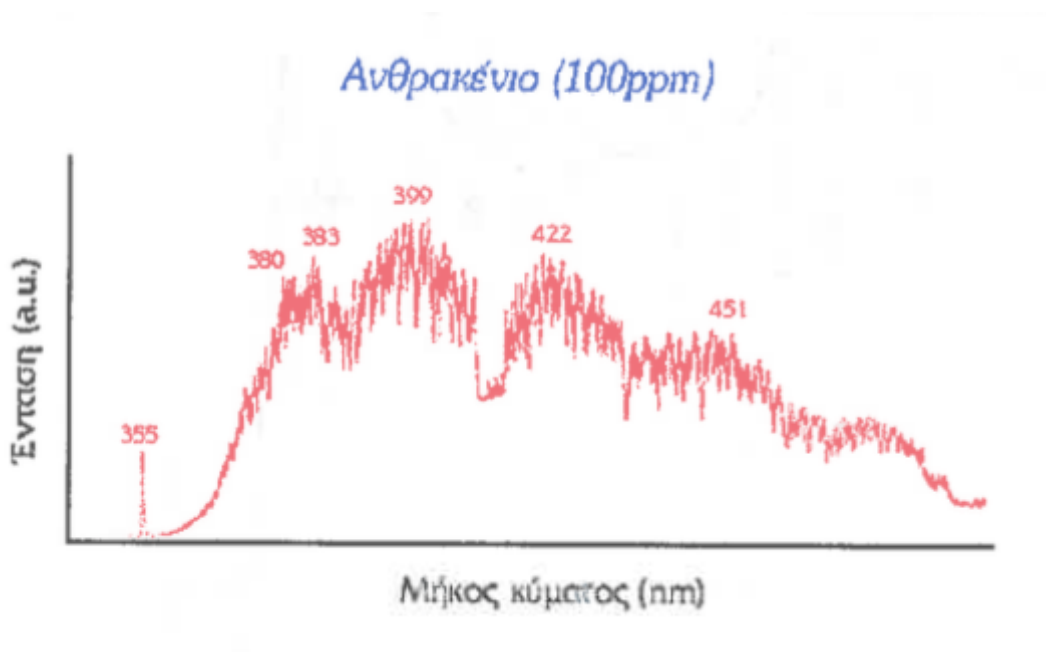
Το βενζο(α)πυρένιο αποτελεί μία πολύ επικίνδυνη, καρκινογόνα, ένωση. Το φάσμα απορρόφησής της δίνεται στο σχήμα 4.13. Προκύπτει ότι στα 337 nm απορροφά σημαντικά, που είναι και η ακτινοβολία που παράγει το laser αζώτου, που θα έχει ως αποτέλεσμα να δίνει σημαντικό φάσμα εκπομπής.



Σχήμα 4.13: Φάσμα απορρόφησης βενζο(α)πυρενίου

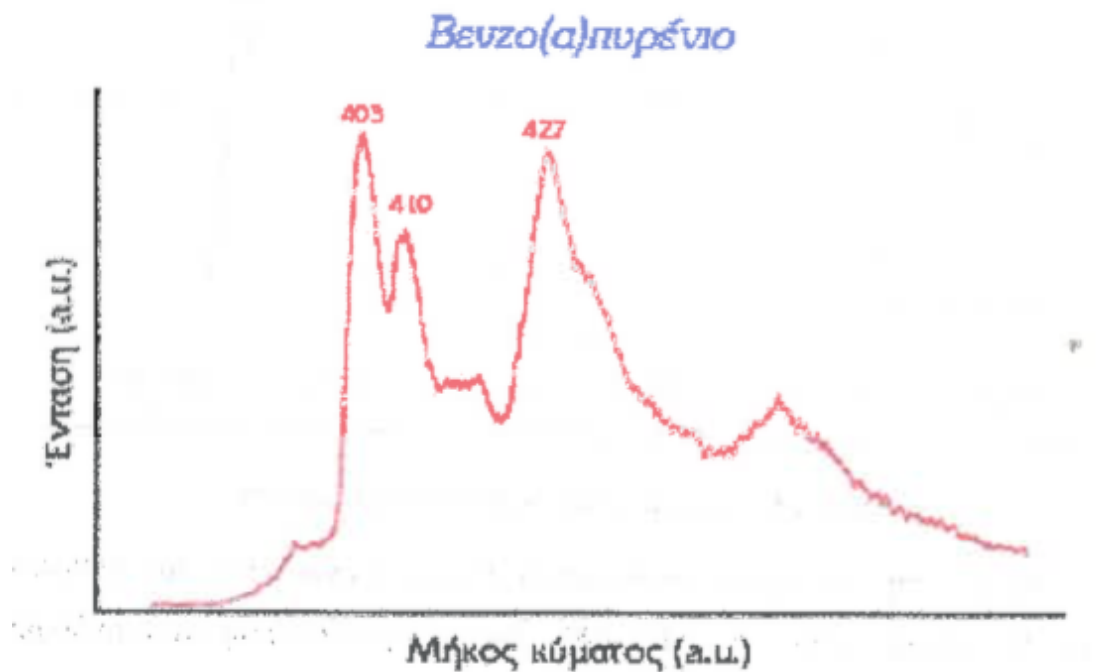
Ομοίως, για τους υπόλοιπους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ανάλογα επιλέγεται αν θα διεγερθούν με ακτινοβολία laser 337 nm (laser αζώτου) ή με ακτινοβολία laser 355 nm (3^η αρμονική laser Nd:YAG).

Παρουσιάζονται φάσματα εκπομπής για τα διαλύματα (ίσης συγκέντρωσης, 100 ppm, σε εξάνιο) του ανθρακένιου, του βενζο(α)πυρένιου, του φλουορένιου, του πυρενίου, το χρυσενίου και του φλουορανθενίου με διαλύτη το εξάνιο. Σε κάθε φάσμα σημειώνονται χαρακτηριστικές κορυφές για την κάθε ουσία, που αποτελούν κριτήρια για τον ποιοτικό προσδιορισμό τους σε μίγματα.

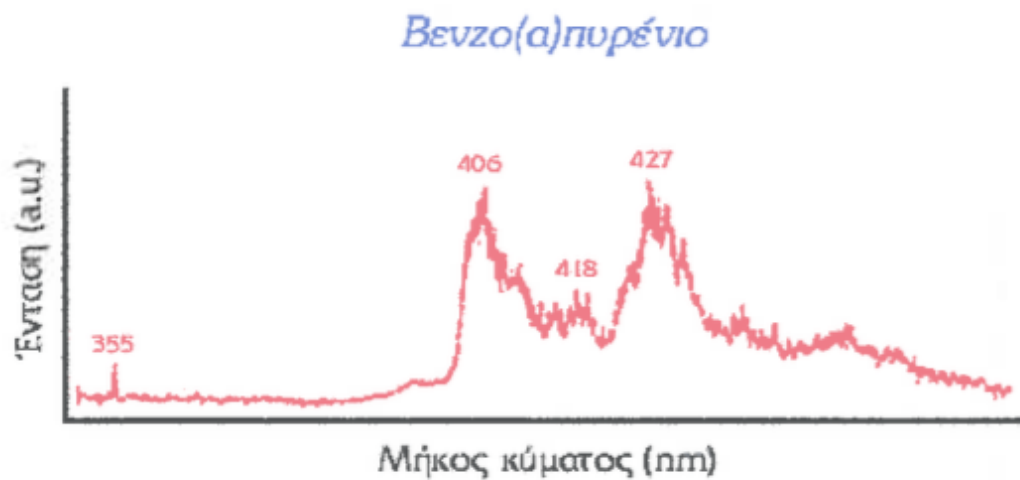


Σχήμα 4.14: Φάσμα εκπομπής διαλύματος ανθρακένιου 100 ppm, με ακτινοβολία laser 355 nm

Για το ανθρακένιο σημειώνονται οι κορυφές στα 380, στα 400, στα 422 και στα 451 nm (Σχ. 4.14).

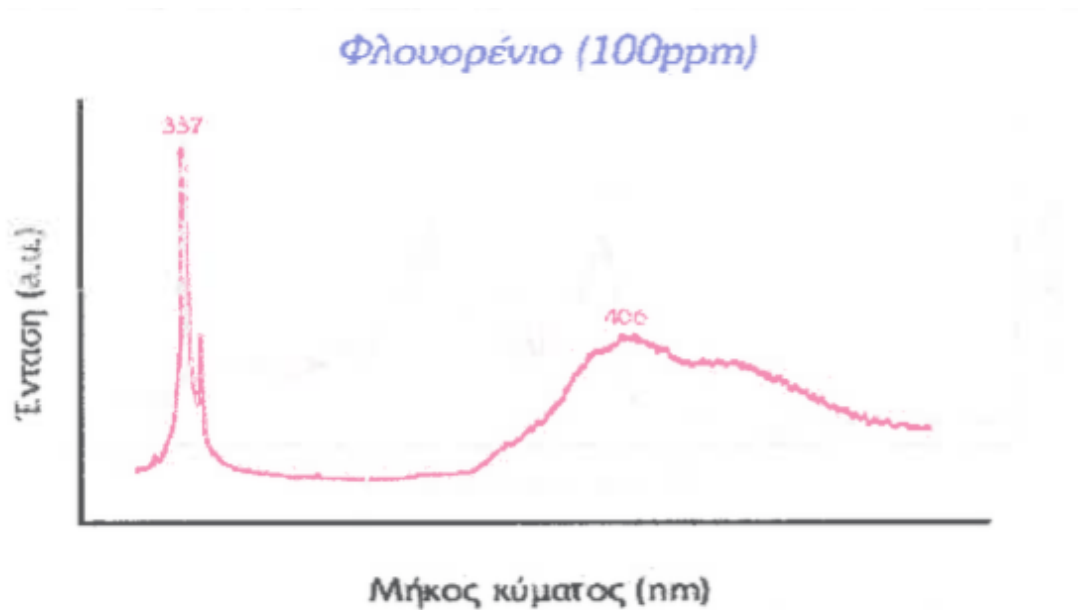


Σχήμα 4.15: Φάσμα εκπομπής διαλύματος βενζο(α)πυρενίου 100 ppm, με ακτινοβολία laser 337 nm

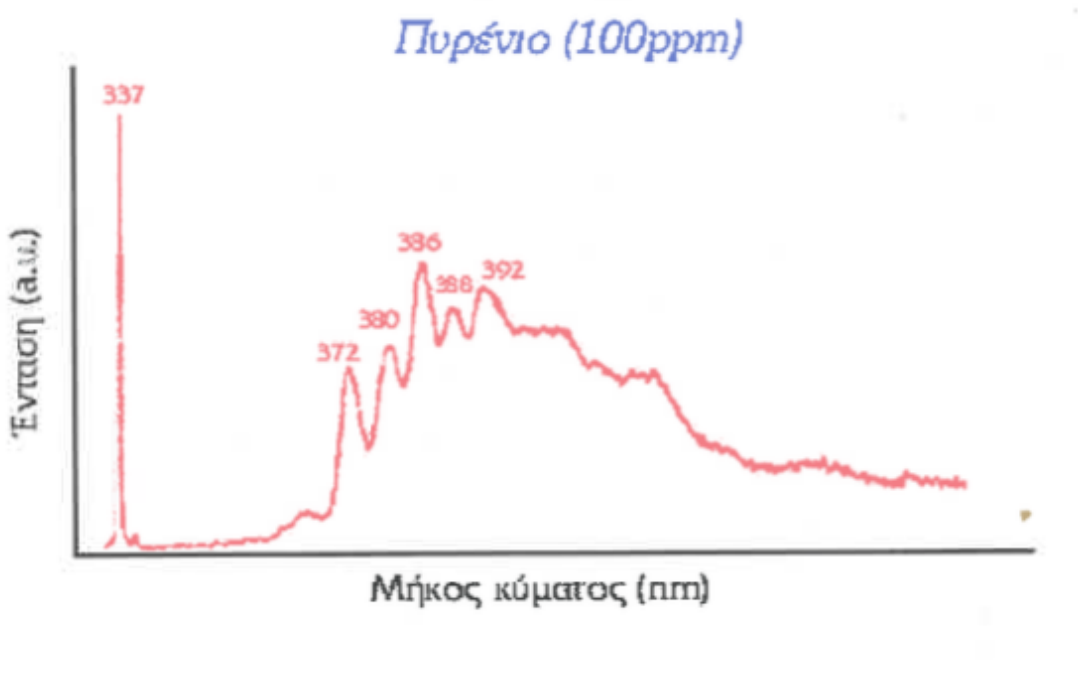


Σχήμα 4.16: Φάσμα εκπομπής διαλύματος βενζο(α)πυρενίου 100 ppm, με ακτινοβολία laser 355 nm

Για το βενζο(α)πυρένιο παρατηρούνται οι κορυφές στα 403, στα 410 και στα 427 nm (Σχ. 4.15). Επίσης διαπιστώνεται ότι το βενζο(α)πυρένιο δίνει τα ίδιο φάσμα, είτε διεγείρεται το διάλυμά του με 337 είτε με 355 nm (Σχ. 4.15 και 4.16). Επίσης ότι το μόριό του αποδιεγείρεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (από 405 nm και πάνω). Για το φλουορένιο δεν παρουσιάζονται χαρακτηριστικές κορυφές (Σχ. 4.17).



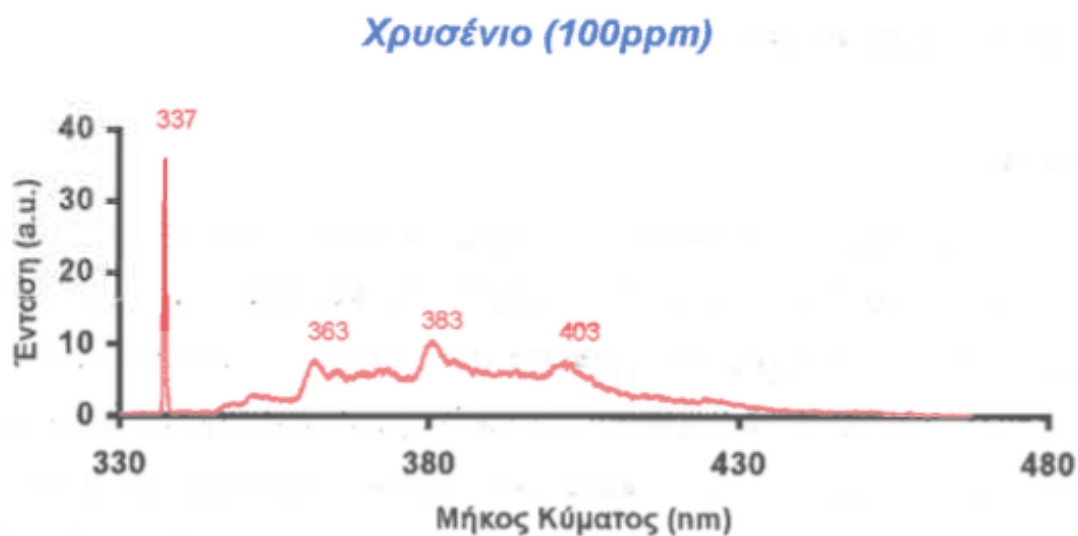
Σχήμα 4.17: Φάσμα εκπομπής διαλύματος φλουορενίου 100 ppm, με ακτινοβολία laser 337 nm



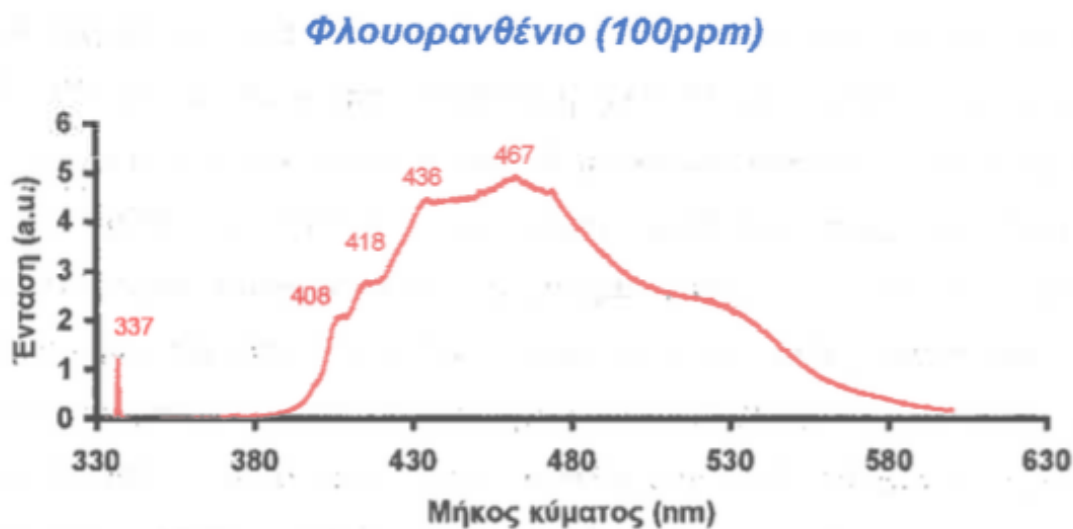
Σχήμα 4.18: Φάσμα εκπομπής διαλύματος πυρενίου 100 ppm, με ακτινοβολία laser 337 nm

Για το πυρένιο διακρίνονται οι κορυφές φθορισμού στα 372, στα 380, στα 386, στα 388 και 392, μικρότερες από εκείνες του βενζο(α)πυρενίου, λόγω της δομής του (Σχήμα 4.18).

Στο χρυσένιο οι χαρακτηριστικές κορυφές εκπομπής βρίσκονται στα 363, στα 383 και 403 nm (Σχ. 4.19).



Σχήμα 4.19: Φάσμα εκπομπής διαλύματος χρυσενίου 100 ppm, με ακτινοβολία laser 337 nm

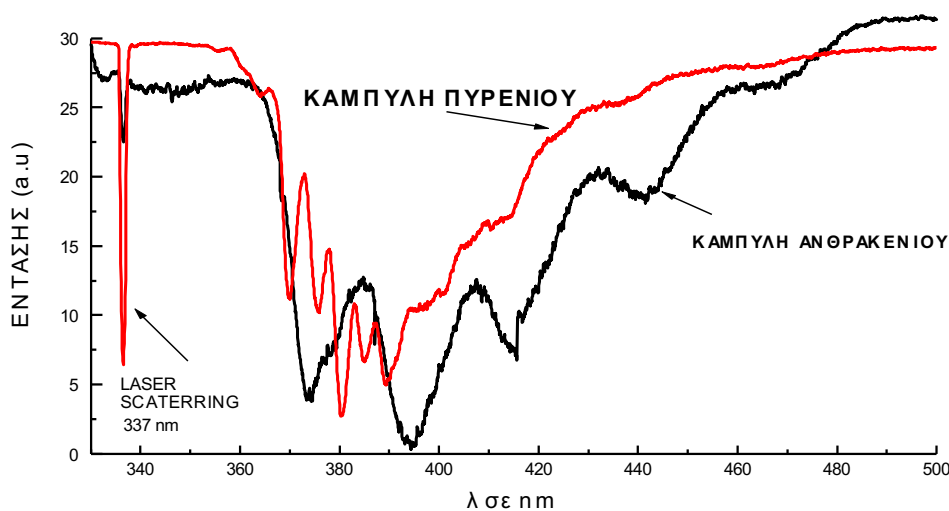


Σχήμα 4.20: Φάσμα εκπομπής διαλύματος φλουορανθενίου 100 ppm, με ακτινοβολία laser 337 nm

Για το φλουορανθένιο ξεχωρίζουν οι κορυφές στα 408, 418, 436, 467 και 472 nm (Σχ. 4.20).

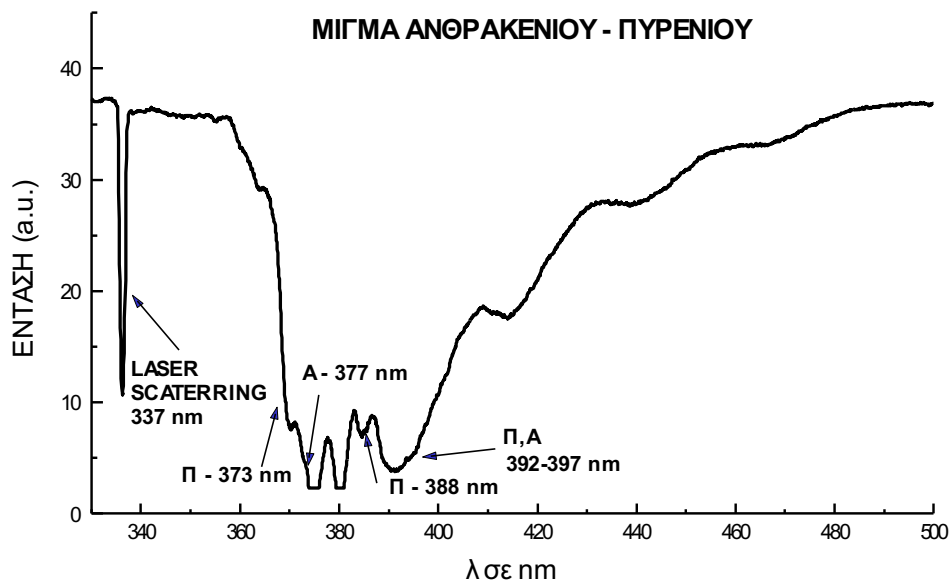
Για να αποδειχθεί αν η τεχνική TR-LIF είναι κατάλληλη για τον ποιοτικό προσδιορισμό ενώσεων σε μίγματά τους χρησιμοποιούνται διαλύματα ανθρακένιου και πυρενίου. Το ανθρακένιο έχει μεγαλύτερο βαθμό απορρόφησης και συνακόλουθα εκπομπής ακτινοβολίας στη φασματική περιοχή, οπότε το φάσμα του επικαλύπτει το

φάσμα του πυρενίου. Η διαφορά των δύο ενώσεων έγκειται στο χρονικό διάστημα που διαρκεί ο φθορισμός τους. Ο χρόνος ημιζωής του φθορισμού του πυρενίου είναι συγκριτικά πολύ μεγαλύτερος, 129 ns, από ότι του ανθρακενίου, που είναι 4 ns. Στοιχείο που έχει ως αποτέλεσμα όταν οριστεί η πύλη του Boxcar προς το τέλος της διάρκειας του φθορισμού που προέρχεται από το μίγμα, το ανθρακένιο φθορίζει πολύ λιγότερο, ενώ το πυρένιο εξακολουθεί να φθορίζει σχετικά έντονα. Το στοιχείο αυτό φαίνεται όταν συγκριθούν τα φάσματά τους σε συγκέντρωση 100 ppm σε εξάνιο (Σχήμα 4.21).



Σχήμα 4.21: Φάσμα εκπομπής μίγματος πυρενίου-ανθρακενίου, 100 ppm έκαστο σε εξάνιο, όταν το παράθυρο στο χρόνο οριστεί προς το τέλος της διάρκειας του φθορισμού.

Όταν παρασκευαστεί μίγμα του ανθρακενίου και πυρενίου είναι δυνατόν να ταυτοποιηθούν οι κορυφές τους σε φάσμα LIF, όπως δείχνει το παρακάτω σχήμα 4.22, με συγκεντρώσεις 50 ppm για τις ενώσεις αυτές σε εξάνιο. Πρέπει να τονιστεί ότι η χρήση του εξανίου ως διαλύτη έχει καθοριστική σημασία μιας και η ταυτοποίηση του φθορισμού των δύο ενώσεων θα ήταν πολύ δύσκολη αν ήταν διαλυμένες σε νερό, επειδή το φάσμα εκπομπής τους βρίσκεται στην περιοχή που φθορίζει το DOM.



Σχήμα 4.22: Ταυτοποίηση ενώσεων πυρενίου και ανθρακενίου σε μίγμα τους από φάσμα TR-LIF

4.2.5 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΝΩΣΕΩΝ

Από τη στιγμή που επιτυγχάνεται ποιοτικός προσδιορισμός των εξεταζόμενων ενώσεων, η έρευνα στρέφεται προς την αναζήτηση μεθόδου κατάλληλου ποσοτικού προσδιορισμού των ενώσεων αυτών σε διαλύματα.

Η πορεία που ακολουθείται είναι η σύνθεση της όλης διαδικασίας μέσα από απλά στάδια, μιας και δεν υπήρχε προηγούμενη ερευνητική εμπειρία. Πραγματοποιούνται πλήθος δοκιμών έτσι ώστε να βελτιστοποιηθούν οι ερευνητικές παράμετροι.

BENZINEΣ

Η ερευνητική προσπάθεια ξεκινάει από την εξέταση των εμπορικών δειγμάτων των βενζινών.

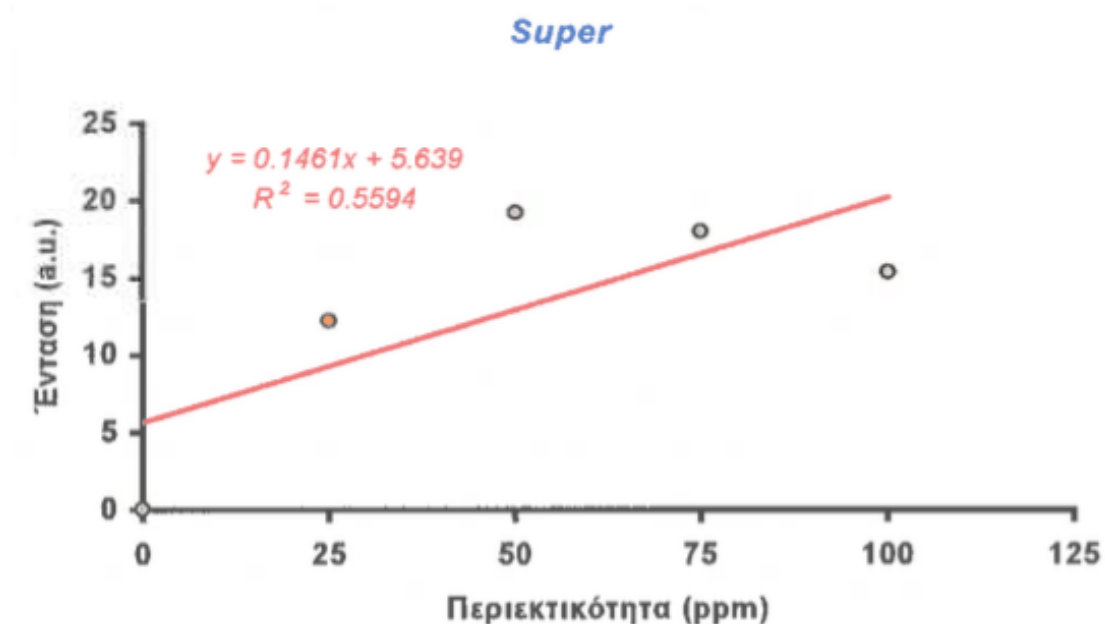
Βενζίνη super

Αρχικά χρησιμοποιείται δείγμα βενζίνης super από το πλησιέστερο πρατήριο καυσίμων, που είναι της εταιρείας εμπορίας πετρελαιοειδών “BP”. Παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα super βενζίνης 100 ppm. Το νερό που χρησιμοποιείται ως διαλύτης προέρχεται από το δίκτυο της ΕΥΔΑΠ, δεν είναι απιονισμένο, μιας και στόχος είναι

να αναπτυχθεί η μέθοδος σε συνθήκες πεδίου (in situ). Το παρασκευασμένο διάλυμα φυλάσσεται σε γυάλινη φιάλη με πάμα, επειδή η βενζίνη είναι πολύ πτητική. Με σειρά κατάλληλων αραιώσεων παρασκευάζονται διαλύματα συγκέντρωσης 25, 50 και 75 ppm.

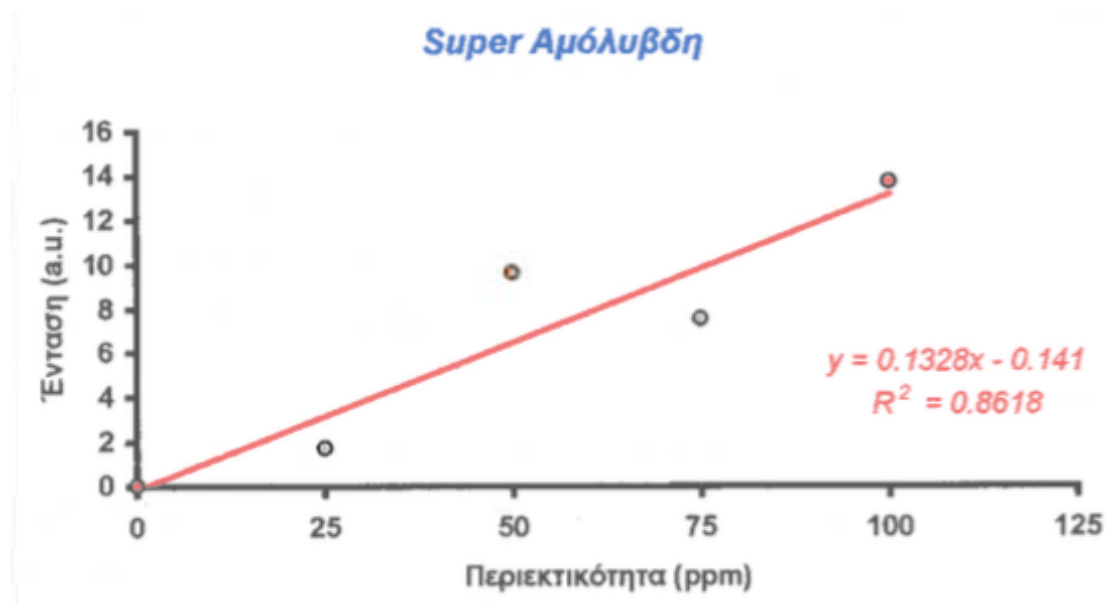
Το προς εξέταση διάλυμα τοποθετείται στην κυψελίδα από χαλαζία, μιας και δεν απορροφάει την ακτινοβολία laser. Χρησιμοποιείται η 4^η αρμονική (266 nm) του laser στερεής κατάστασης Nd:YAG. Η κυψελίδα τοποθετείται κατά την εκτέλεση των πειραμάτων μπροστά από τη σχισμή εισόδου του μονοχρωμάτορα, με κατάλληλες ρυθμίσεις του τελευταίου, ώστε να μεγιστοποιείται το παραγόμενο σήμα LIF. Η ακτινοβολία εκπομπής που εξετάζεται είναι στην περιοχή των 423 nm. Η διάρκεια της μέτρησης είναι περίπου 2 λεπτά, επειδή έχει διαπιστωθεί ότι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας laser μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, που οδηγεί σε μειωμένη ένταση του λαμβανόμενου σήματος φθορισμού. Η ένταση της τελευταίας διαπιστώνεται με τη χρήση ενός μετρητή έντασης παλμών (energy meter) σε πραγματικό χρόνο (real time).

Στο σχήμα 4.23 παρουσιάζεται μία καμπύλη βαθμονόμησης για την εξεταζόμενη βενζίνη τύπου super. Γίνεται φανερό ότι προκύπτουν φτωχά αποτελέσματα από τη συσχέτιση της συγκέντρωσης με το λαμβανόμενο σήμα εκπομπής.



Σχήμα 4.23: Καμπύλη βαθμονόμησης super βενζίνης στα 423 nm, με μήκος κύματος ακτινοβολίας laser 266 nm

Πολύ καλύτερα αποτελέσματα δίνει η εξέταση του δείγματος βενζίνης τύπου αμόλυβδης, με βελτιωμένο συντελεστή προσδιορισμού, σχήμα 4.24. Ακολουθείται η ίδια πειραματική διαδικασία με εκείνη της βενζίνης τύπου super.



Σχήμα 4.24: Καμπύλη βαθμονόμησης super αμόλυβδης βενζίνης στα 423 nm, με μήκος κύματος ακτινοβολίας laser 266 nm

Και για τα δύο δείγματα χρησιμοποιείται η ακτινοβολία laser με μήκος κύματος 266 nm (4^η αρμονική Nd:YAG), με σημείο παρατήρησης στα 423 nm.

Σε κάθε περίπτωση και για τα δύο δείγματα δεν παρουσιάζεται ικανοποιητική γραμμική προσέγγιση. Οι λόγοι που οδηγούν σε αυτά τα αποτελέσματα είναι διάφοροι. Από τη μία είναι η φύση του κάθε δείγματος. Πρόκειται για πολύ πτητικές ενώσεις, με διαφορετική σύνθεση η μία από την άλλη, αλλά και με χαμηλό ποσοστό διάλυσής τους στο νερό, που οδηγεί σε μη ομογενές διάλυμα. Από τη διέγερσή τους με την ακτινοβολία laser δεν προκύπτει ομοιόμορφη εκπομπή ακτινοβολίας. Στοιχείο που θα μπορούσε να μειώσει την επίδραση αυτής της παραμέτρου θα ήταν το προς εξέταση διάλυμα να βρισκόταν σε μία συσκευή όπου θα υπήρχε συνεχής ροή δείγματος, με τη χρήση μίας μικρής αντλίας για την κυκλοφορία του τελευταίου.

Όπως προαναφέρθηκε, ένας άλλος παράγοντας είναι ότι στη διάρκεια της μέτρησης μειώνεται η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας laser. Αιτία αυτής της μείωσης αποτελεί η κατάσταση της ίδιας της συσκευής laser στερεάς κατάστασης Nd:YAG, που έχει να κάνει με την υπερθέρμανση των ηλεκτρονικών του. Η μειούμενη σε ένταση προσπίπτουσα ακτινοβολία οδηγεί σε μείωση της έντασης καμπύλης του

φάσματος εκπομπής. Όπου διαπιστώνονται μεγάλες μεταβολές στην ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας αυτές οι μετρήσεις δεν λαμβάνονταν υπόψη.

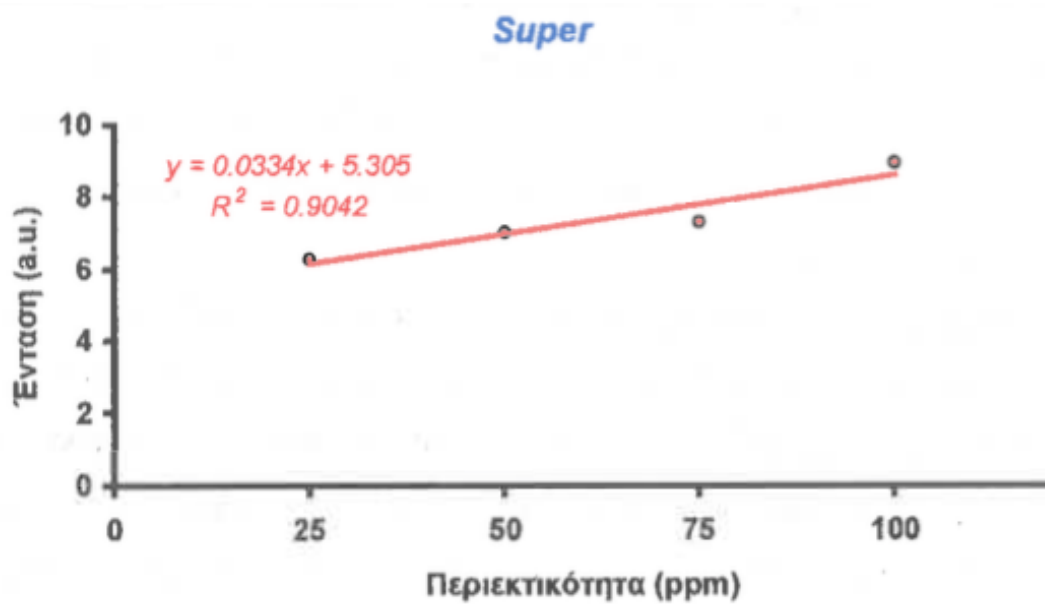
Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας αποτελεί η διαφορετική θέση της κυψελίδας του φορέα του δείγματος μπροστά στη σχισμή του μονοχρωμάτορα, έπειτα από κάθε αλλαγή του δείγματος. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία laser απορροφάται μέσα στο διάλυμα, έτσι η ένταση της δέσμης είναι διαφορετική από σημείο σε σημείο κατά τη διέλευσή της. Η απουσία σταθερού σημείου συλλογής του σήματος εκπομπής φθορισμού της ένωσης επηρεάζει την ένταση του λαμβανομένου σήματος, με άμεση επίπτωση στην καμπύλη βαθμονόμησης.

Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η επίδραση των παραπάνω παραγόντων στην καμπύλη βαθμονόμησης επιλέγεται να πραγματοποιείται συνεχή ροή του δείγματος μέσα στην κυψελίδα με τη χρήση μίας μικροαντλίας. Το δείγμα τοποθετείται μέσα σε πλαστική φιάλη και με τη βοήθεια της μικροαντλίας και κατάλληλων σωληνώσεων πραγματοποιείται ανακύκλωση του δείγματος μέσα στην κυψελίδα.

Επιτυγχάνεται με αυτόν τον τρόπο ενιαία σύσταση του δείγματος μέσα στην κυψελίδα καθώς και συνεχή ανανέωση του τελευταίου, διατηρώντας το έτσι αναλλοίωτο, αποκλείοντας την ενδεχόμενη ύπαρξη δευτερογενών φαινομένων, π.χ. της φωτοδιάσπασης.

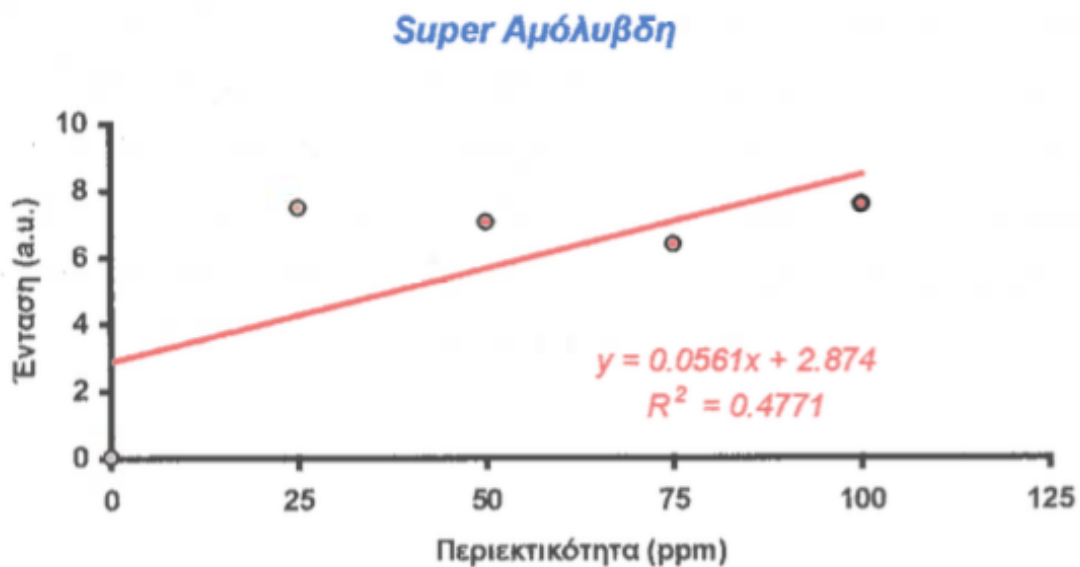
Σημαντικό στοιχείο επίσης είναι ότι δεν λαμβάνει χώρα μετατόπιση της κυψελίδας σε σχέση με τη σχισμή εισόδου του μονοχρωμάτορα, οπότε λαμβανόταν ο φθορισμός του δείγματος από το ίδιο πάντοτε σημείο γεωμετρικά του δείγματος.

Ακτινοβολώντας τα ίδια δείγματα με τη νέα αυτή διάταξη προκύπτουν οι καμπύλες των σχημάτων 4.25 και 4.26.



Σχήμα 4.25: Καμπύλη βαθμονόμησης super βενζίνης στα 423 nm, σε συνεχή ροή, με μήκος κύματος ακτινοβολίας laser 266 nm

Παρατηρείται ότι για το δείγμα της super βενζίνης η καμπύλη βαθμονόμησης προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά σημεία, βελτιώνοντας το συντελεστή προσδιορισμού.

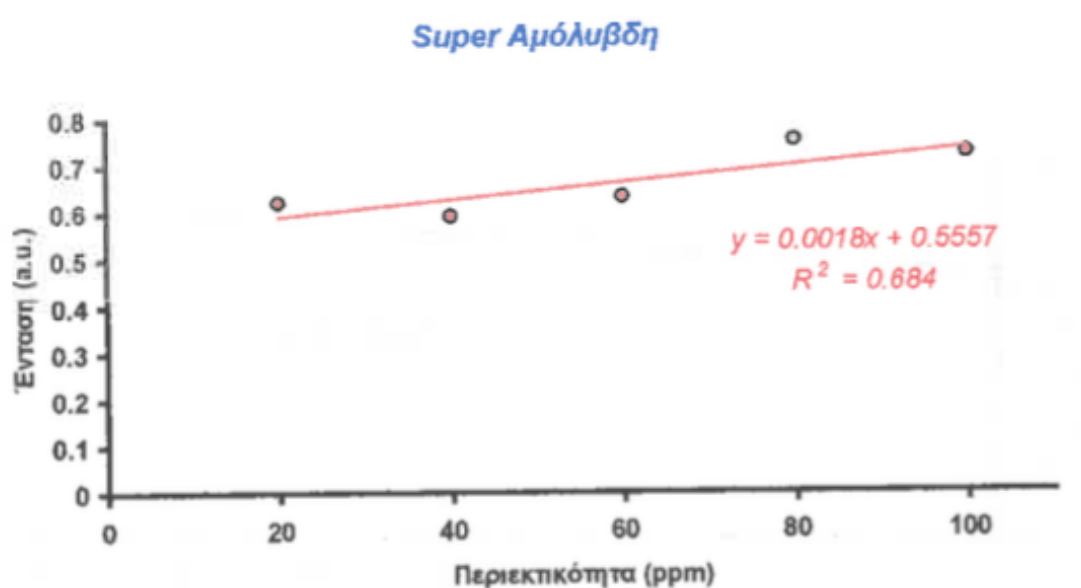


Σχήμα 4.26: Καμπύλη βαθμονόμησης super αμόλυβδης βενζίνης στα 423 nm, σε συνεχή ροή, με μήκος κύματος ακτινοβολίας laser 266 nm

Δεν συμβαίνει το ίδιο με την super αμόλυβδη βενζίνη, όπου εμφανίζεται η καμπύλη να μην προσεγγίζει τα πειραματικά σημεία και να είναι χειρότερη εκείνης του σχήματος 4.24.

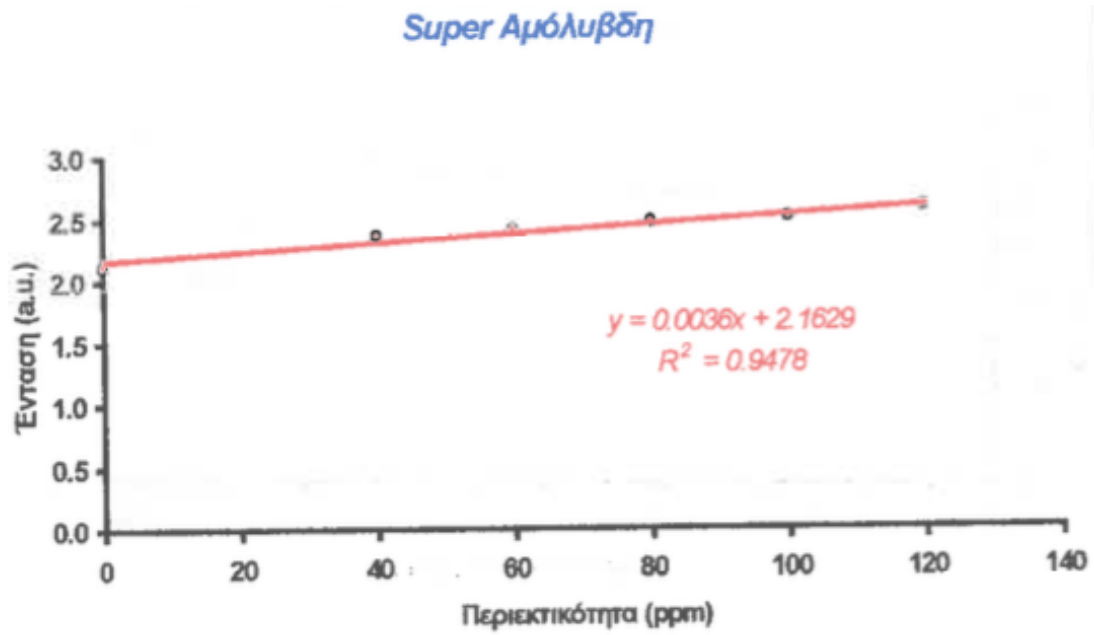
Πιθανή αιτία αυτού του αποτελέσματος μπορεί να είναι ο τρόπος καθαρισμού της κυψελίδας, των σωληνώσεων και της μικροαντλίας. Χρησιμοποιείται νερό από το δίκτυο της ΕΥΔΑΠ. Δεν χρησιμοποιούνται άλλοι διαλύτες, όπως μεθανόλη, ακετόνη, μιας και δεν ήταν επιθυμητή μία ζημιά στα εσωτερικά μέρη της μικροαντλίας.

Προκειμένου να βελτιωθεί η συσχέτιση των σημείων για την super αμόλυβδη επιλέγεται να ακτινοβοληθεί το δείγμα με την 3^η αρμονική (355 nm) του laser στερεάς κατάστασης Nd:YAG. Ο λόγος είναι ότι παράγεται σταθερό σε ένταση σήμα ακτινοβολίας σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από ότι με την 4^η αρμονική (266 nm), επιτρέποντας την επιμήκυνση του χρόνου εκτέλεσης του πειράματος.



Σχήμα 4.27: Καμπύλη βαθμονόμησης super αμόλυβδης βενζίνης στα 423 nm, σε συνεχή ροή, με μήκος κύματος ακτινοβολίας laser 355 nm

Για να βελτιωθεί ο συντελεστής συσχέτισης επαναλαμβάνεται η πειραματική διαδικασία για το κάθε δείγμα, όπου ως σημεία παρατήρησης είναι τα μήκη κύματος 423 και 320 nm. Η δεύτερη ένδειξη (320 nm) χρησιμοποιείται ώστε να αποτελεί αρχή αναφοράς. Αφαιρείται ο φθορισμός που λαμβάνεται στα 320 nm από εκείνον που λαμβάνεται στα 423 nm. Επίσης, διαπιστώνεται ότι το νερό το βρύσης, ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, παράγει φθορισμό στη συγκεκριμένη περιοχή, πολύ μικρής έντασης. Που σημαίνει ότι διάλυμα 0 ppm, δηλαδή μόνο με διαλύτη, παρουσιάζει φθορισμό, που εμφανίζεται στη νέα καμπύλη βαθμονόμησης (Σχ. 4.28).



Σχήμα 4.28: Καμπύλη βαθμονόμησης super αμόλυβδης βενζίνης στα 423 nm, σε συνεχή ροή, με μήκος κύματος ακτινοβολίας laser 355 nm, με πέντε μετρήσεις ανά περιεκτικότητα

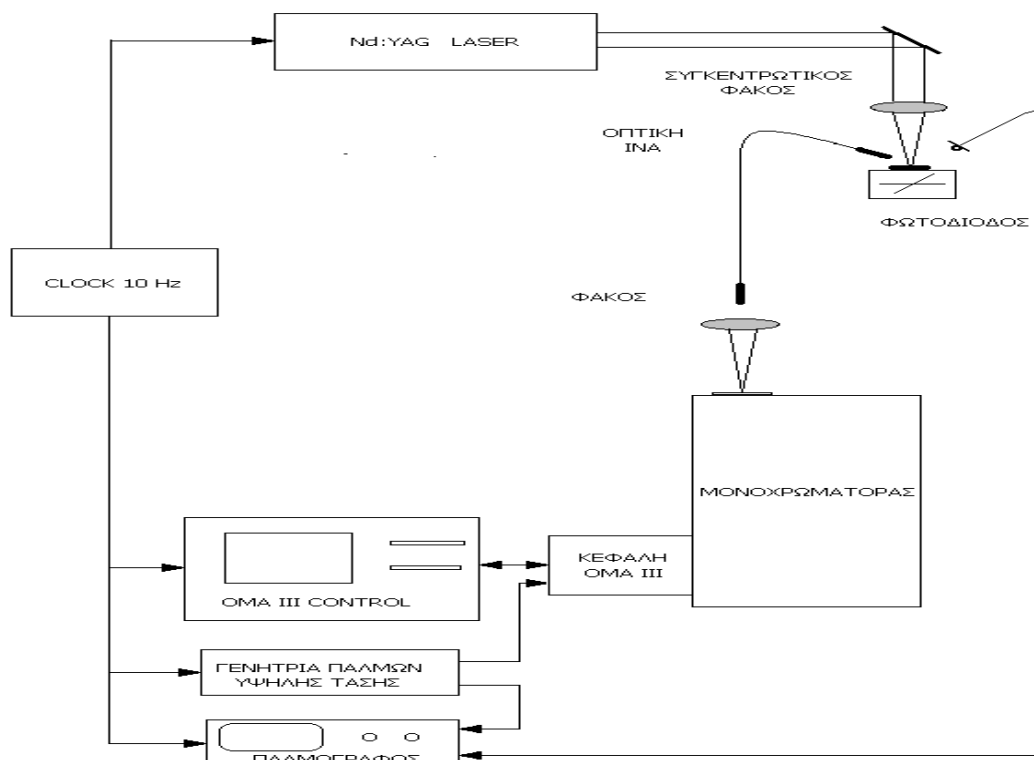
Διαπιστώνεται σημαντική βελτίωση της βαθμονόμησης της super αμόλυβδης, που αντανακλάται στην τιμή του συντελεστή προσδιορισμού.

5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ LIBS ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ

5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ LIBS

Παρουσιάζεται στο σχήμα 5.1 η χρησιμοποιούμενη πειραματική διάταξη για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό κραμάτων χάλυβα αλλά και για τον ποιοτικό προσδιορισμό οξειδίων και ανδεσίτη. Αποτελείται από ένα Nd/YAG laser, Quantel YG981, που χρησιμοποιείται για την αποδόμηση της επιφάνειας του στόχου και για τη θέρμανση του όγκου του πλάσματος. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με τη χρήση τόσο της βασικής υπέρυθρης, IR (μήκους κύματος 1,06 μm), παραγόμενης ακτινοβολίας του laser, όσο και της 3^{ης} αρμονικής UV (μήκους κύματος 355 nm) παραγόμενης ακτινοβολίας. Οι παραγόμενες ενέργειες των παλμών έχουν εύρος 5 – 50 mJ για το μήκος κύματος στην περιοχή IR και περίπου 15 mJ στην περιοχή UV, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.1: Πειραματική διάταξη LIBS

Μία ταχύτατη φωτοδίοδος, MRD500 Motorola, τοποθετείται δίπλα στο στόχο για την ανίχνευση του παλμού της ακτινοβολίας laser. Η ανίχνευση του σήματος ορίζει το χρόνο 0 ($t = 0$) για τη χρονική ανάλυση (time-resolved) των μετρήσεων. Ένας επίπεδο-κυρτός (plano-convex), φακός από χαλαζία, με εστιακή απόσταση 100 mm, χρησιμοποιείται για την εστίαση της ακτινοβολίας laser στο δείγμα-στόχο.

Μία οπτική ίνα, CVI Laser Corp., $\varnothing = 0,4$ mm, αριθμητικού κλείστρου 0,22, μήκους 2 m, χαλαζιακής προέλευσης, τοποθετείται όσο το δυνατόν πλησιέστερα στον παραγόμενο όγκο του πλάσματος, ώστε να συλλέξει την εκπομπή του τελευταίου. Από την άλλη πλευρά της οπτικής ίνας η μεταφερόμενη ακτινοβολία εστιάζεται από δεύτερο φακό στην είσοδο ενός φασματοφωτόμετρου, Jobin-Yvon HRP, εστιακής απόστασης 600 mm, 1200 g/mm grating, με είσοδο σχισμής 80 – 200 μm . Μία 1 – k γραμμική δίοδος, EG & G OMA III, ανιχνεύει την ακτινοβολία και το φάσμα απεικονίζεται σε υπολογιστή. Η περιοχή φάσματος που μπορεί να ανιχνευθεί μετά από κάθε παλμό ακτινοβολίας έχει εύρος περίπου 20 nm, που καθορίζεται από το φασματοφωτόμετρο και από το μήκος της ευαίσθητης περιοχής του ανιχνευτή OMA.

Όλα τα πειράματα με LIBS οδηγούν σε φαινόμενα που εξαρτώνται από το χρόνο. Για αυτό το λόγο είναι σημαντικό τα πειράματα να διεξάγονται σε μία καλά καθορισμένη χρονική πύλη ή πύλη στο χρόνο. Μία γεννήτρια παλμών συχνότητας 10 Hz (αποκαλούμενη και ως ρολόι) αποτελεί τη βάση χρονικής έναρξης της διαδικασίας. Καθορίζει την ενεργοποίηση της συσκευής laser, του υπολογιστή του OMA, καθώς επίσης στέλνει σήμα σε έναν υψηλής τάσεως παλμικό ενισχυτή. Ο τελευταίος χρησιμοποιείται για την ενεργοποίηση του ανιχνευτή του OMA και να ορίσει τη χρονική καθυστέρηση και το πλάτος της χρονικής πύλης για τη συλλογή των δεδομένων. Η χρονική καθυστέρηση ορίζεται σε σχέση με το σήμα της ακτινοβολίας laser, που καταγράφεται με τη φωτοδίοδο. Οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 0 μέχρι μερικά μs , όταν το πλάτος της χρονικής πύλης, διάρκειας μερικών επίσης μs , ορίζεται κατάλληλα ώστε να βελτιστοποιείται το λαμβανόμενο φάσμα.

Τα δείγματα τοποθετούνται κάθετα στην προσπίπτουσα ακτινοβολία laser, πάνω σε ελεγχόμενο υπολογιστικά (H/Y) xy βηματικό μεταφορέα, κινούμενο κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Το βαγόνι του μεταφορέα του δείγματος εκτελεί μία κίνηση σε σχήμα μαιάνδρου, με συγκεκριμένο χρόνο αναμονής. Οι ρυθμίσεις επιλέγονται για το μεταφορέα με βάση το μήκος και το πλάτος των δειγμάτων-στόχων που χρησιμοποιούνται.

Η θέση πρόσπτωσης της ακτινοβολίας laser αλλάζει κάθε περίπου 5 παλμούς, με βήμα αλλαγής 0,75 mm. Με αυτή τη διαδικασία σαρώνεται επιφάνεια περίπου 10 X 10 mm. Για κάθε νέο δείγμα, πρώτα χρησιμοποιείται η λειτουργία της απλής σάρωσης του ανιχνευτή OMA για τη βελτιστοποίηση του σήματος. Με αυτή τη λειτουργία επίσης επιτυγχάνεται οι παλμοί της ακτινοβολίας laser να καθαρίζουν την επιφάνεια του δείγματος, προτού αρχίσουν οι πραγματικές μετρήσεις. Στη συνέχεια επιλέγεται η λειτουργία συσσώρευσης, όπου 150 φάσματα λαμβανόμενα από τη διαδικασία LIBS, αθροίζονται και αποθηκεύονται στο δίσκο ή στέλνονται προς τον εκτυπωτή. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται πέντε φορές για κάθε δείγμα. Υπολογίζεται ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση (standard deviation) των τιμών. Η μέθοδος έχει ως αποτέλεσμα, σε συνδυασμό με την κίνηση του υλικού-δείγματος, να υπολογίζονται δεδομένα από τη μέση τιμή μίας μικρής περιοχής της επιφάνειας του δείγματος, παρά από ένα σημείο του, οδηγώντας σε μελέτη χωρικής κατανομής στοιχείων.

Τα αποθηκευμένα δεδομένα μεταφέρονται στην υπολογιστική μονάδα (H/Y), όπου το φάσμα επεξεργάζεται και εκτυπώνεται με ένα τυπικό λογιστικό πρόγραμμα (Microcal™ Origin 5.0). Η βαθμονόμηση του φάσματος και ο προσδιορισμός των κορυφών επιτυγχάνεται από το φάσμα εκπομπής τις καθοδικών λαμπών Ne και Ar ή από φάσματα LIBS καθαρών στοιχείων (Fe, Cu, Ti, Cr, Ni, κ.τ.λ.). Οι τιμές για τα μήκη κύματος για η διαδικασία της βαθμονόμησης λαμβάνονται από τη βάση δεδομένων του Handbook of Chemistry and Physics.

Από τη μέθοδο αυτή προκύπτει ακρίβεια μήκους κύματος 0,5Å ή και καλύτερη για τα φάσματα LIBS των κραμάτων.

Οι μετρήσεις εκτελούνται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, ιδιαίτερα για την πίεση, γιατί απώτερος στόχος είναι η ανάπτυξη της μεθόδου για μετρήσεις πεδίου, καθώς επίσης για τον on-line έλεγχο παραγωγικών διαδικασιών.

Τονίζεται ότι εκτελούνται πλήθος πειραμάτων, για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας από τις πειραματικές παραμέτρους, όπως είναι η ενέργεια και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser, η εστίαση της ακτινοβολίας laser, ο καθορισμός της πύλης στο χρόνο, πόσο χρόνο απέχει η τελευταία από την ακτινοβολία της επιφάνειας, για πόσο χρονικό διάστημα καταγράφει φάσμα εκπομπής.

5.1.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα κραμάτων ελήφθησαν από την εταιρεία παραγωγής κραμάτων χάλυβα GMC, με εγκαταστάσεις στην Ξάνθη και τον Βόλο. Προέκυψαν από τη διαδικασία παραγωγής και παραδόθηκαν με πιστοποιητικό ανάλυσης, που βασίστηκε στην ανάλυσή τους με φασματογράφο μάζας. Τα ανοξείδωτα δείγματα (SS304 και SS316) ελήφθησαν από την εταιρεία AVESTA Sheffield Ltd, επίσης με πιστοποιητικό ανάλυσης.

Η προετοιμασία των δειγμάτων πριν από την πειραματική διαδικασία απαιτεί μικρό χρονικό διάστημα. Για λόγους ομοιομορφίας και σύγκρισης των αποτελεσμάτων τα δείγματα τεμαχίζονται σε κομμάτια ομοιόμορφου μεγέθους, πάχους 5 cm. Η επιφάνειά τους γυαλίζεται με σμυριδόπανο, στη συνέχεια καθαρίζεται με διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης ή ακετόνης. Ο Πίνακας 5.1 εμφανίζει τη σύσταση των κραμάτων χάλυβα.

Πίνακας 5.1: Σύσταση δειγμάτων κραμάτων χάλυβα σε Fe, Ni, Cr και Mn

Αριθμός Δείγματος	Fe (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mn (%)
4997	97,21	0,185	0,946	0,78
5100	97,42	0,29	0,78	0,6
5086	97,08	0,27	0,87	0,85
5192	95,49	1,406	1,088	0,8
4542	95,58	1,68	1,225	0,63
5095	49,20	19,86	26,46	1,812
4682	68,61	9,25	19,3	0,669
4999	59	11,45	24,74	1,192
SS304	72,01	8,18	18,23	1,26
SS316	67,80	11,16	17,21	1,26

Από τον παραπάνω πίνακα γίνεται φανερό ότι οι συγκεντρώσεις του Ni και Cr καλύπτουν μεγάλη περιοχή συγκεντρώσεων, από 0,1 έως 26%, ενώ για το Mn είναι της τάξης του 2% και λιγότερο.

5.1.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

Για τα δείγματα οξειδίων παρασκευάζονται οξείδια γνωστών στοιχείων για να δημιουργηθεί συμπαγής μήτρα. Οι σκόνες των στοιχείων που χρησιμοποιούνται προέρχονται από το εμπόριο, έχουν καθαρότητα 99%. Προστίθεται νερό στο μίγμα σκόνης, παρασκευάζονται δίσκοι διάστασης $\varnothing = 20$ mm και πάχους 5 mm, και αφήνονται να στερεοποιηθούν και να ξηρανθούν για μία μέρα. Βασικό συστατικό αποτελεί το SiO_2 , με περιεκτικότητα σε Si 25-40%, μιας και το Si εμφανίζεται στα φυσικά δείγματα και χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο. Το SiO_2 προσδιορίζει τις κύριες ιδιότητες της μήτρας. Η περιεκτικότητα σε Mg, Al, P και Pb είναι κάτω από 6,5%, για Ca και Co μικρότερες από 15%, για Fe και K λιγότερο από 0,06%.

Προτού ξεκινήσει η διαδικασία για την παραγωγή ποσοτικών δεδομένων, χρειάζεται να πραγματοποιηθεί ακριβής προσδιορισμός των φασματικών γραμμών, μιας και δεν υπάρχουν προηγούμενα δεδομένα. Λαμβάνονται φάσματα στην περιοχή 250-700 nm και προσδιορίζονται οι φασματικές γραμμές για τα υπό εξέταση στοιχεία. Δύο φασματικές περιοχές είναι κατάλληλες για τη διεξαγωγή ποσοτικών μετρήσεων:

- Η περιοχή 275-305 nm, όπου ανιχνεύονται οι γραμμές εκπομπής του Si I, Mg I και II
- Η περιοχή 380-400 nm, όπου ανιχνεύονται οι γραμμές εκπομπής του Si I, Al I, Co I, Mg I και II

5.1.4 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΓΥΑΛΙΟΥ

Εκτός από τα δείγματα οξειδίων, χρησιμοποιούνται και άλλα δείγματα αναφοράς για ποσοτικές μετρήσεις. Το υλικό καλείται ανδεσίτης (όνομα δείγματος JA-2), που αποτελείται από 0,6g φυσικής σκόνης ανδεσίτη, 5,4 g μεταβορικό λίθιο και 0,5 g νιτρίδιο λιθίου. Οι σκόνες τήκονται σε ένα φούρνο, ομογενοποιούνται, τοποθετούνται σε φόρμα (καλούπι), παίρνοντας τη μορφή δίσκου, με $\varnothing=30$ mm και πάχους 5 mm, αφήνονται να κρυώσουν αργά για την αποφυγή δημιουργίας ρωγμών. Η διαδικασία παρασκευής δειγμάτων ακολουθείται σε ειδική συσκευή, που βρίσκεται στο Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών. Από την παραπάνω διαδικασία αναμένεται ότι τόσο η δομή των κόκκων όσο και η ανομοιογένεια των δειγμάτων θα μειωθεί πολύ σε σχέση με τα δείγματα των οξειδίων.

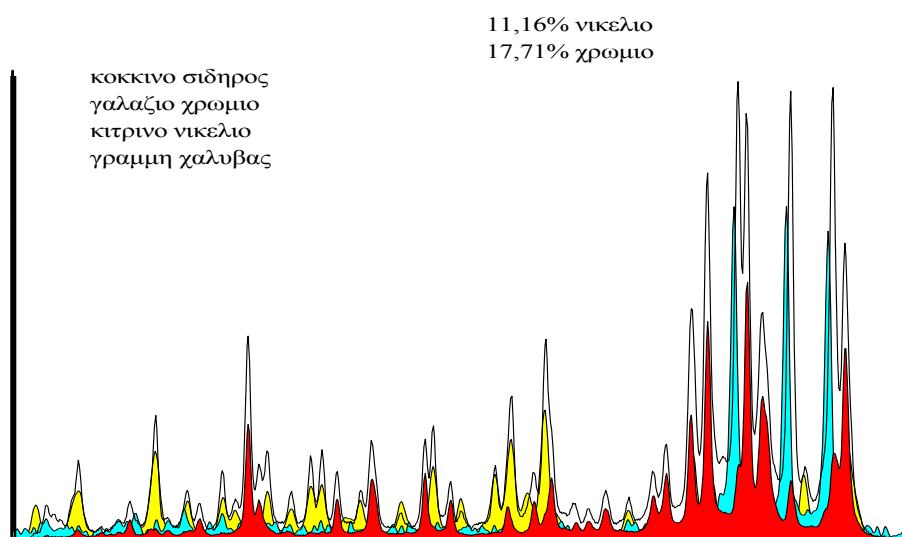
Ο ανδεσίτης είναι ηφαιστειακό πέτρωμα, παίρνοντας το όνομα από τις Άνδεις, αποτελείται από Si (56.4%) and Al (15.4%), σε χαμηλές περιεκτικότητες Fe (6%), Ca (6,3%), Mg (7.6%) Na (3%), επίσης πλήθος άλλων στοιχείων με περιεκτικότητες από λιγότερο από 1% έως μερικά ppm. Το Si εμφανίζεται με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε όλα τα δείγματα, οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείγμα αναφοράς για τη μέθοδο της εσωτερικής βαθμονόμησης. Επειδή τα δείγματα του ανδεσίτη με εκείνα των οξειδίων περιέχουν κοινά στοιχεία, ακολουθείται η ίδια διαδικασία ταυτοποίησης των γραμμών των στοιχείων όπως με τα οξείδια. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα του ανδεσίτη περιλαμβάνουν περίπου 60 στοιχεία, οπότε αναμένονται να εμφανιστούν πολλές γραμμές στοιχείων εκπομπής στο παραγόμενο φάσμα.

5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.2.1 ΧΑΛΥΒΕΣ

5.2.1.1 ΦΑΣΜΑΤΑ LIBS ΧΑΛΥΒΩΝ

Λόγω των μεγάλων διαφορών στις μέγιστες συγκεντρώσεις των στοιχείων, όπου Ni, Cr είναι της ίδιας τάξης και του Mn πολύ χαμηλή, όπως εμφανίζονται στον Πίνακα 5.1, επιλέγονται διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην παλμική ενέργεια της ακτινοβολίας laser για την επίτευξη υψηλής ευαισθησίας στην τεχνική αυτή.



Σχήμα 5.2: Φάσμα εκπομπής στοιχείων χάλυβα από ακτινοβολία laser στα 1,064 μm

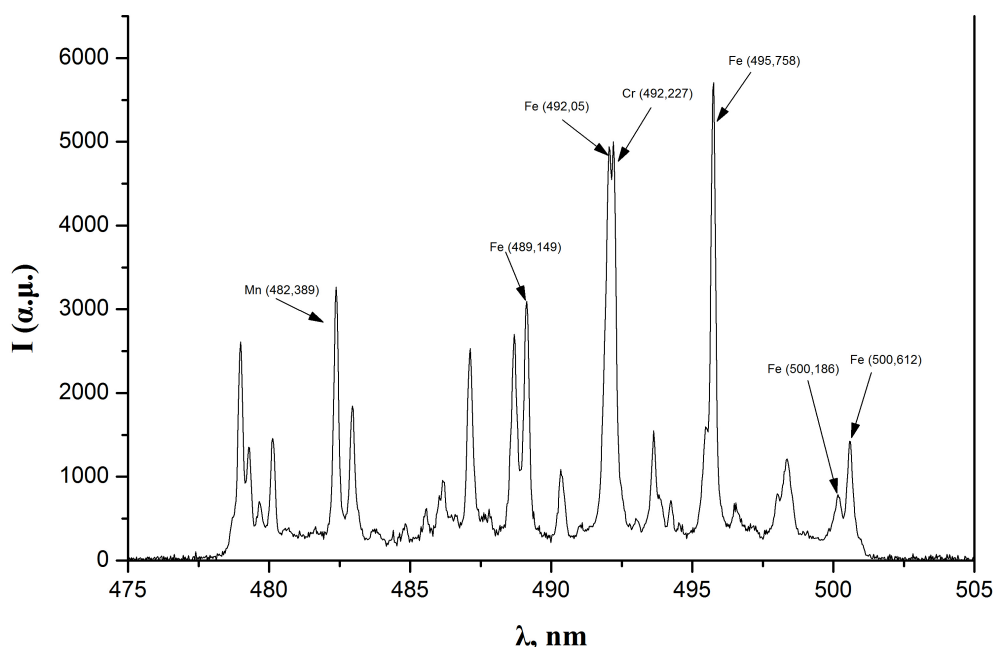
Καταγράφεται έτσι το ίδιο φάσμα, αλλάζοντας κάθε φορά το χρόνο καθυστέρησης, το χρόνο δηλαδή μεταξύ παλμού της ακτινοβολίας laser και της αρχής της καταγραφής φάσματος, κατά 12 μs, με σταθερό χρονικό πλάτος καταγραφής.

Παρατηρείται μία μείωση του λόγου Ni/Fe αυξάνοντας τη χρονική καθυστέρηση της πύλης, έχοντας τάση να σταθεροποιείται για χρονική καθυστέρηση 7 μs και περαιτέρω. Για χρονική καθυστέρηση περίπου 5 μs ο λόγος Mn/Fe δείχνει μικρότερες

τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης. Για αυτό το λόγο όλες οι ποσοτικές μετρήσεις των στοιχείων πραγματοποιούνται για χρονική καθυστέρηση 7 μs και περισσότερο. Οποσδήποτε αυτοί οι χρόνοι έχουν ως αποτέλεσμα να μειώνεται η ένταση του σήματος.

Η φασματική περιοχή 475-505 nm εμφανίζεται στο Σχήμα 5.3, χρησιμοποιείται για την καμπύλη βαθμονόμησης του λόγου Mn/Fe. Το φάσμα καταγράφεται με χρονική καθυστέρηση 4-12 μs , με βήματα 1 μs . Κυριαρχείται από τις γραμμές του Fe, οπότε είναι κατάλληλο για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας του πλάσματος, ενώ εξετάζεται η εξάρτησή του με το χρόνο καθυστέρησης. Από το φάσμα αφαιρείται ο θερμικός ηλεκτρικός θόρυβος του ανιχνευτή.

Σημειώνεται ξανά ότι πριν από την καταγραφή κάθε φάσματος λαμβάνεται ένα φάσμα μόνο με τον ηλεκτρονικό θόρυβο, ο οποίος κατόπιν αφαιρείται από το φάσμα του προς μελέτη υλικού. Έτσι μειώνεται η επίδραση που έχει ο συνεχώς αυξανόμενος ηλεκτρονικός θόρυβος στο σήμα. Το φάσμα, τελικά, που εμφανίζεται στην οθόνη του OMA III είναι αποτέλεσμα ενός συνόλου φασμάτων, από τα οποία έχει αφαιρεθεί ο θερμικός ηλεκτρικός θόρυβος του ανιχνευτή.



Σχήμα 5.3: Φασματική περιοχή για τη μελέτη της καμπύλης βαθμονόμησης του Mn. Ο μονοχρωμάτορας ρυθμίζεται στα 494 nm, η ενέργεια της παλμικής ακτινοβολίας Laser είναι 30 mJ στα 1,064 μm . Ο χρόνος καθυστέρησης και το πλάτος της πύλης στο χρόνο είναι 7 και 1 μs , αντίστοιχα

Η καμπύλη Boltzmann εφαρμόζεται για συγκεκριμένες γραμμές Fe. Η καμπύλη αποκαλύπτει τιμές θερμοκρασίες ύψους 6.500 K για χρονική καθυστέρηση 4 μs και 6.000 K για 7 μs, πιστοποιώντας ότι μειώνεται η θερμοκρασία με την αύξηση της χρονικής καθυστέρησης.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (10) εκτιμάται η επίδραση της θερμοκρασίας στην ένταση του λόγου των γραμμών. Η συνάρτηση κατανομής Z^{Fe} του Fe παραγωγίζεται ως προς το χρόνο, $\frac{dZ^{Fe}}{dT}$, όπου προκύπτει η εξάρτησή της με την T , $\frac{W_m}{T^{(2)}} \exp\left(-\frac{W_m}{kT}\right)$, όπου W_m είναι τα επίπεδα ενέργειας για τον Fe. Γίνεται η παραδοχή ότι για $T = 6.000$ K η συνάρτηση κατανομής για τον Fe λαμβάνει το άθροισμα των 490 Fe επιπέδων από τη βασική κατάσταση έως το κατώφλι ιονισμού. Η σχετική αλλαγή του Z^{Fe} για αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή είναι $1,8 \times 10^{-5}$. Ανάλογη συμπεριφορά αναμένεται για τα στοιχεία Ni, Cr και Mn. Αυτές οι τιμές μπορούν να συγκριθούν με το ρυθμό αλλαγής του συντελεστή Boltzmann, $\exp\left(-\frac{W_i^a - W_i^r}{kT_e}\right)$, στην εξίσωση (11). Για μία ενεργειακή διαφορά ΔW της τάξης μερικών eV και $T = 6.000$ K, η αντίστοιχη σχετική αλλαγή είναι της τάξης 10^{-4} , υποδηλώνοντας ότι η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή Boltzmann είναι ισχυρότερη και κυριαρχεί πάνω στην εξάρτηση της συνάρτησης κατανομής. Γενικά, η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συνάρτησης κατανομής θεωρείται αμελητέα στη βιβλιογραφία και δεν εκτιμάται.

Τα κριτήρια επιλογής για τις καταλληλότερες γραμμές εκπομπής με τη μέθοδο της εσωτερικής βαθμονόμησης προκύπτουν από την προηγούμενη θεώρηση. Οι υψηλότερες ενέργειες της μετάπτωσης των στοιχείων α και αναφοράς γ στην Εξίσωση (11) πρέπει να είναι όσο το δυνατόν συγκρίσιμες για να ελαχιστοποιήσουν την επίδραση θερμοκρασίας του συντελεστή Boltzmann πάνω στην αναπαραγωγισιμότητα του λόγου των εντάσεων. Άλλες απαιτήσεις περιλαμβάνουν τις γραμμές εκπομπής να εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με τις άλλες γραμμές. Να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερα η μία με την άλλη στο φάσμα, ώστε να αποδίδονται διαφορές στη φασματική απόκριση του συστήματος μετάδοσης ακτινοβολίας (οπτική ίνα, φασματοφωτόμετρο, ευαίσθησία φωτοκαθόδου OMA, κ.α.).

Για την ποσοτική ανάλυση επιλέγονται ατομικές γραμμές, επειδή χρησιμοποιούνται μεγάλοι χρόνοι καθυστέρησης για την καταγραφή του φάσματος, όπου οι γραμμές εκπομπής ιόντων έχουν μειωθεί σημαντικά, λόγω των διεργασιών ανασύνδεσης που συντελούνται στο πλάσμα. Υπάρχει όμως κι ένα άλλο πλεονέκτημα, ότι υπάρχει

μεγάλη μείωση στο σήμα θορύβου και στη διεύρυνση των γραμμών. Δύο ζητήματα ανακύπτουν όταν επιλέγονται ατομικές γραμμές για ποσοτικό προσδιορισμό:

1. Η ελάχιστη ανιχνεύσιμη τιμή συγκέντρωσης (LOD) για ένα στοιχείο είναι μεγαλύτερη από εκείνη που απαντάται στη βιβλιογραφία, γιατί το σήμα εκπομπής του στοιχείου μειώνεται όταν επιλέγονται υψηλές τιμές χρονικής καθυστέρησης
2. Ο Fe παρουσιάζει πολύ πλούσιο ατομικό φάσμα, που συχνά επικαλύπτει τις γραμμές άλλων υπό εξέταση στοιχείων

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του Κεφαλαίου, εξετάζεται επίσης η επίδραση της απόστασης του φακού εστίασης από το στόχο στην ποιότητα του φάσματος. Όταν τα δείγματα-στόχοι τοποθετούνται στην εστιακή απόσταση του φακού ($f = 10 \text{ cm}$), οι καταγεγραμμένες εντάσεις των στοιχειακών γραμμών παρουσιάζουν διακυμάνσεις, επειδή το παραγόμενο πλάσμα δεν είναι σταθερό. Αυτό οφείλεται στον ιονισμό του αέρα, ορατό με το μάτι, πάνω από την επιφάνεια του δείγματος. Αυτό το πλάσμα απορροφά την ακτινοβολία laser και μόνο ένα μέρος αυτής, που είναι διαφορετική από παλμό σε παλμό, καταφέρνει να φτάσει και να αποδομήσει το υλικό. Η καλύτερη διαμόρφωση επιτυγχάνεται όταν το δείγμα τοποθετείται έτσι ώστε η εστιακή απόσταση του φακού να είναι 5 – 10 mm πίσω από την επιφάνεια του στόχου και βελτιστοποιείται ελαφρώς όταν εφαρμόζονται διαφορετικής ενέργειας παλμοί ακτινοβολίας laser. Με βάση αυτές τις συνθήκες, οι γραμμές εκπομπής παρουσιάζουν σταθερό ύψος για ένα μεγάλο αριθμό προσβολών. Το αποτέλεσμα τεκμηριώνεται επίσης από τη βελτίωση των τιμών του σχετικού συντελεστή συσχέτισης σε ποσοστό 1 έως 6% για τα δείγματα χάλυβα.

5.2.1.2 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ Cr ΚΑΙ Ni

Σύμφωνα με τη μεθοδολογία της εσωτερικής βαθμονόμησης, επιλέγονται οι ατομικές γραμμές εκπομπής όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

Επειδή υπάρχει από την εξίσωση (11) η απαίτηση της εξάρτησης της θερμοκρασίας του πλάσματος να γίνεται ελάχιστη σε σχέση με το λόγο των εντάσεων των γραμμών, τα υψηλότερα επίπεδα ενεργειών για το ζευγάρι Ni / Fe είναι 7,25 eV / 4,9 eV και για το ζευγάρι Cr / Fe είναι 6 eV / 4,3 eV.

Ο Πίνακας 5.1 δείχνει ότι το εύρος των συγκεντρώσεων για Ni και Cr είναι μεγάλο.

Πίνακας 5.2: Ατομικές γραμμές στοιχείων για εσωτερική βαθμονόμηση Cr και Ni με LIBS

Στοιχείο	Μήκος κύματος γραμμής εκπομπής (nm)
Ni (I)	352,5
Fe (I)	357
Cr (I)	427,5
Fe (I)	438,35

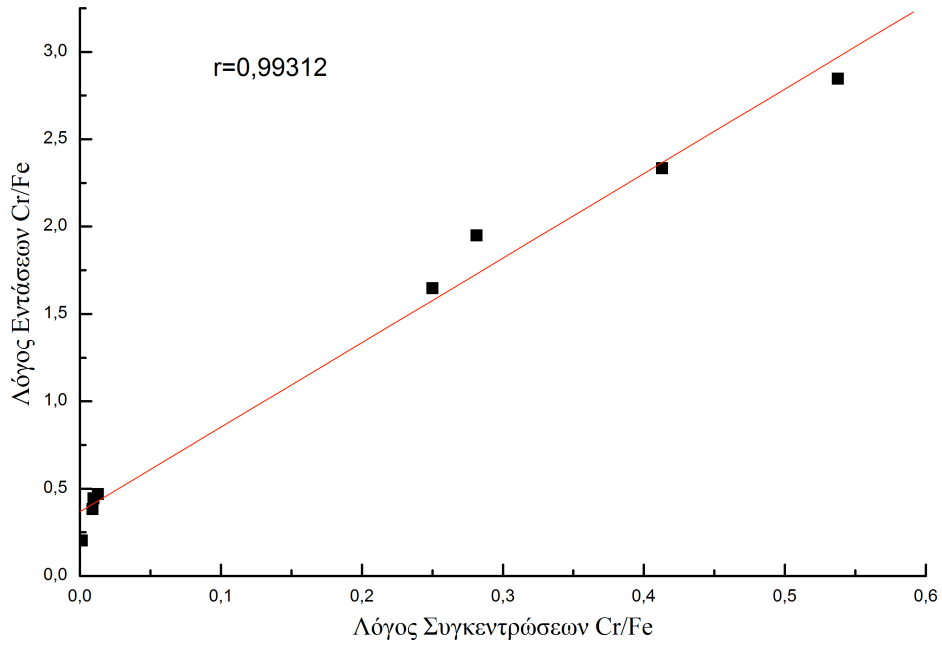
Για να αποφευχθούν φαινόμενα κορεσμού σήματος αλλά και ίδιας απορρόφησης λόγω των τιμών υψηλής συγκέντρωσης, εφαρμόζεται χαμηλή τιμή στην ενέργεια του παλμού της ακτινοβολίας laser. Βέβαια, υπάρχει το τίμημα ότι δεν προσδιορίζονται τα στοιχεία σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Τα δείγματα ακτινοβολούνται με μήκος κύματος 1,06 μm (υπέρυθρη περιοχή), με ενέργεια παλμού στα 6 mJ. Με χαμηλά εφαρμοζόμενη ενέργεια παλμού μειώνονται σημαντικά φαινόμενα αποδόμησης του αέρα. Οι πειραματικές παράμετροι είναι για το κάθε στοιχείο εμφανίζονται στον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3: Πειραματικές παράμετροι LIBS για Ni και Cr

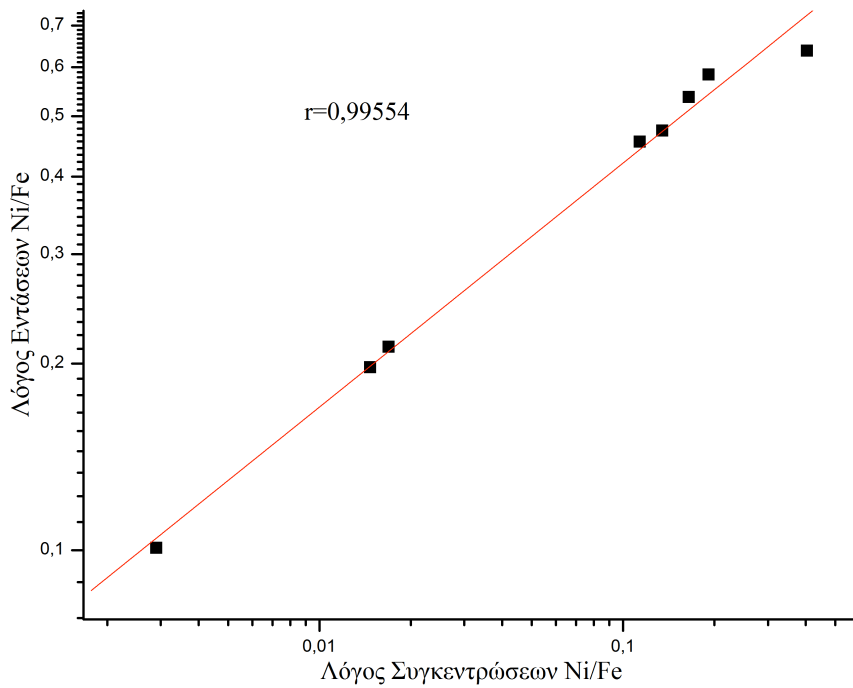
Πειραματικές Παράμετροι LIBS	Ni	Cr
Μήκος κύματος ακτινοβολίας laser (μm)	1,06	
Ενέργεια παλμού ακτινοβολίας laser (mJ)	6	
Χρόνος καθυστέρησης πύλης (μs)	9,5	4,8
Πλάτος χρονικής πύλης (μs)	15	2

Οι διαφορές στις τιμές της πύλης στο χρόνο για τα δύο στοιχεία μπορούν να αποδοθούν στο υψηλότερο σημείο εξάτμισης του Ni (2.900°C) σε σχέση με του Cr (2.300°C). Το Ni απαιτεί περισσότερο χρόνο για να εξατμιστεί πλήρως, όπως και για τη γραμμή εκπομπής του να αποκτήσει μία σταθερή τιμή.

Στα επόμενα σχήματα παρουσιάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης για το Cr και το Ni. Συσχετίζονται οι σχετικές εντάσεις των στοιχείων σε σχέση με τις τιμές των σχετικών συγκεντρώσεων των στοιχείων. Χρησιμοποιείται λογαριθμική κλίμακα για το Ni, μιας και οι τιμές του λόγου συγκεντρώσεων του καλύπτουν μεγάλη περιοχή.



Σχήμα 5.4: Καμπύλη βαθμονόμησης για το Cr



Σχήμα 5.5: Καμπύλη βαθμονόμησης για το Ni

Από τα σχήματα 5.4 και 5.5 εξάγεται ότι και οι δύο καμπύλες βαθμονόμησης προσεγγίζονται με ευθεία γραμμή, με συντελεστές συσχέτισης να πλησιάζουν τη μονάδα. Ιδιαίτερα για το Ni, η γραμμική εξάρτηση είναι όπως δίνεται από την εξίσωση (11), για μία μεγάλη περιοχή συγκεντρώσεων. Στοιχείο πολύ ενδιαφέρον, μιας για κάτω από διαφορετικές πειραματικές συνθήκες άλλη ομάδα προτείνει μη γραμμική συσχέτιση για την προσαρμογή της καμπύλης για μικρότερες συγκεντρώσεις στοιχείων (Aragon et al., 1999). Η μη γραμμική συσχέτιση στις καμπύλες αποκαλύπτει κατάσταση κορεσμού για υψηλές τιμές συγκέντρωσης. Όπως αναφέρεται και στο θεωρητικό μέρος είναι ζήτημα προς αποφυγή όταν χρησιμοποιείται η LIBS για αναλυτικούς σκοπούς, μιας και μειώνει τη δυνατότητα για ανίχνευση της μεθόδου όταν μειώνεται η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης (Bassiotis et al., 2001).

Ο κορεσμός οφείλεται στην αυτό-απορρόφηση των γραμμών εκπομπής σε ένα υψηλό θερμοκρασιακά και σε πυκνότητα πλάσμα, που λαμβάνει χώρα στα αρχικά στάδια της εξέλιξης του πλάσματος. Όταν επιλέγονται ιοντικές γραμμές για την κατασκευή των καμπύλων βαθμονόμησης, τότε είναι απαραίτητη η μη γραμμική προσέγγισή τους, επειδή τέτοιες μετρήσεις πραγματοποιούνται με καθυστέρηση της πύλης στο χρόνο με τιμή 1 μ s ή λιγότερο. Το φαινόμενο του κορεσμού μπορεί να γίνει περισσότερο σημαντικό όταν ο πληθυσμός τους παγιδεύεται στο χαμηλότερο επίπεδο μετάβασης, όπου μπορεί να απορροφήσει ξανά την εκπεμπόμενη ακτινοβολία. Αυτό συμβαίνει όταν η βασική κατάσταση είναι το χαμηλότερο επίπεδο μετάβασης.

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι δεν είναι αναμενόμενο να εμφανιστούν φαινόμενα κορεσμού που να επηρεάζουν την καμπύλη βαθμονόμησης για κάθε μέτρηση. Οι μεγάλοι χρόνοι καθυστέρησης της πύλης στο χρόνο καθώς και ότι οι γραμμές εκπομπές των Ni και Cr αντιστοιχούν σε υψηλότερες ενεργειακά μεταβάσεις, μακριά από τη βασική κατάσταση, μειώνουν την πιθανότητα φαινομένων κορεσμού και επιτρέπουν την εξαγωγή μίας πολύ καλά γραμμικά σχετιζόμενης καμπύλης βαθμονόμησης, για μεγάλο εύρος εξεταζόμενων συγκεντρώσεων.

5.2.1.3 ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ Mn

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1 η περιεκτικότητα του στοιχείου Mn στα εξεταζόμενα δείγματα βρίσκεται σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με εκείνες των Ni και Cr. Για αυτό το λόγο αυξάνεται η ενέργεια του παλμού σε ύψος περίπου 30 mJ ανά

παλμό, χρησιμοποιώντας τη βασική ακτινοβολία laser του Nd:YAG, στα 1,064 μm . Η ακτινοβολία ελαφρά αποεστιάζεται ώστε να αποφευχθεί ιονισμός του αέρα λόγω της μεγαλύτερης ενέργειάς της. Το προκύπτον φάσμα δείχνει περισσότερο σταθερό, τεκμηριώνοντας όπως και παραπάνω την επιλογή της απόστασης εστίασης της ακτινοβολίας laser. Οι πειραματικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται είναι:

Πίνακας 5.4: Πειραματικές παράμετροι LIBS για Mn με IR ακτινοβολία

Πειραματικές Παράμετροι LIBS	Mn
Μήκος κύματος ακτινοβολίας laser (μm)	1,06
Ενέργεια παλμού ακτινοβολίας laser (mJ)	30
Χρόνος καθυστέρησης πύλης (μs)	7
Πλάτος χρονικής πύλης (μs)	1

Ομοίως χρησιμοποιούνται ατομικές γραμμές για την εσωτερική βαθμονόμηση, ενώ το παραγόμενο φάσμα παρουσιάζεται στο σχήμα 5.3.

Πίνακας 5.5: Ατομικές γραμμές στοιχείων για εσωτερική βαθμονόμηση Mn με LIBS

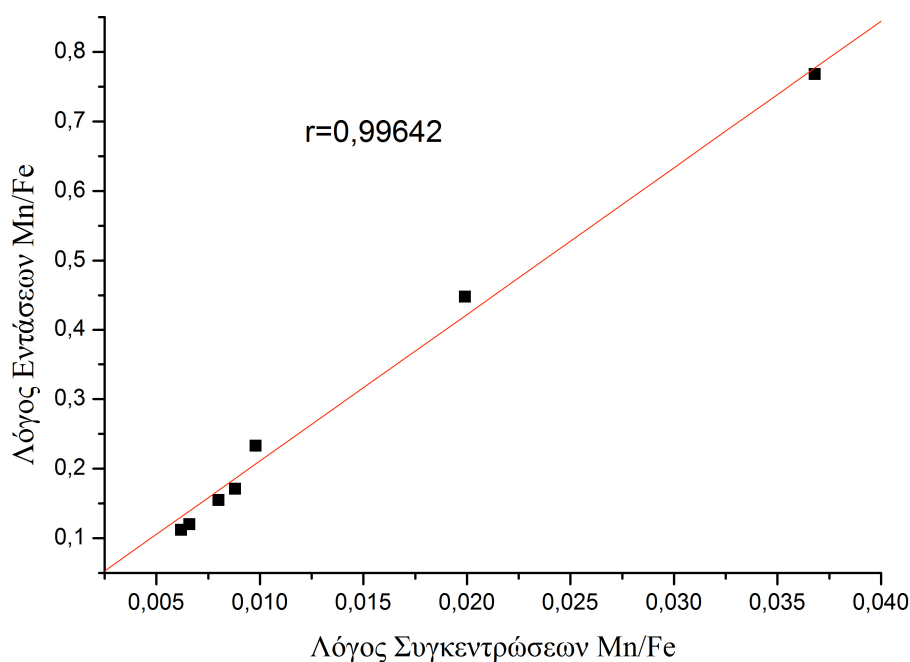
Στοιχείο	Μήκος κύματος γραμμής εκπομπής (nm)
Mn (I)	482,352
Fe (I)	495,758

Η επιλογή των τιμών των ατομικών γραμμών των στοιχείων καλύπτει τις απαιτήσεις της μεθόδου της εσωτερικής βαθμονόμησης. Οι υψηλότερες ενέργειες της μετάβασης είναι 4,89 eV για το Mn και 5,3 eV για το Fe, μειώνοντας την επίδραση των μικρών διαφοροποιήσεων της θερμοκρασίας του πλάσματος στο λόγο των εντάσεων των γραμμών. Σε συνδυασμό με την επιλογή μεγάλης τιμής χρονικής καθυστέρησης της πύλης μειώνει την πιθανότητα εμφάνισης φαινομένων αυτό-απορρόφησης, οπότε αναμένεται γραμμική συμπεριφορά στην καμπύλη βαθμονόμησης του Mn.

Η καμπύλη βαθμονόμησης για το Mn (σχήμα 5.6) επιβεβαιώνει την παραπάνω θεώρηση δίνοντας πολύ καλή γραμμική συσχέτιση σε γραμμική κλίμακα. Κάθε σημείο προκύπτει από τη μέση τιμή πέντε μετρήσεων, όπου κάθε μέτρηση περιλαμβάνει τη συσσώρευση φάσματος από 150 παλμούς προσβολής ακτινοβολίας laser. Ο Πίνακας 5.6 παρουσιάζει τιμές τυπικής σχετικής απόκλισης (R.S.D.) για τα εξεταζόμενα δείγματα.

Πίνακας 5.6: Τιμές τυπικής σχετικής απόκλισης (R.S.D.) για καμπύλη βαθμονόμησης Mn με LIBS, για ακτινοβολία laser 1,064μm, χρονική καθυστέρηση πύλης στο χρόνο 7 μs και πλάτος πύλης 1 μs

Δείγμα	Τιμές R.S.D. (%)
5100	1,80
4542	0,94
4997	2,87
5192	6,00
5086	2,74
4682	2,21
4999	4,83
5095	3,48



Σχήμα 5.6: Καμπύλη βαθμονόμησης για το Mn για ακτινοβολία laser 1,064 μm

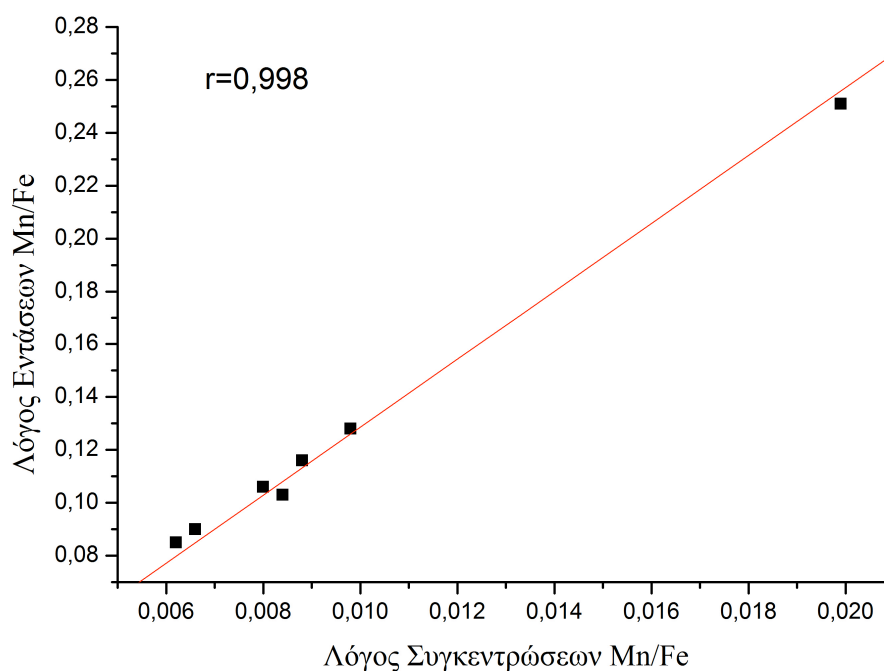
Ακτινοβολώντας την επιφάνεια των δειγμάτων με την 3^η αρμονική του Nd:YAG, στα 355 nm, παρατηρείται ότι τα δεν αλλάζουν τα αποτελέσματα. Η απόσταση του φακού εστίασης ορίστηκε στα 95 mm από το δείγμα, δηλαδή η εστίαση είναι 5 mm πίσω από την επιφάνεια του δείγματος. Οι υπόλοιπες πειραματικές παράμετροι είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 5.7: Πειραματικές παράμετροι LIBS για Mn με UV ακτινοβολία

Πειραματικές Παράμετροι LIBS	Mn
Μήκος κύματος ακτινοβολίας laser (nm)	355
Ενέργεια παλμού ακτινοβολίας laser (mJ)	15
Χρόνος καθυστέρησης πύλης (μs)	7
Πλάτος χρονικής πύλης (μs)	1

Δεν παρατηρούνται διαφορές στο λαμβανόμενο φάσμα εκπομπής, ενώ η καμπύλη βαθμονόμησης παρουσιάζεται στο σχήμα 5.7.

Ομοίως ο συντελεστής συσχέτισης πλησιάζει τη μονάδα, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, ενώ ο πίνακας 5.8 παρουσιάζει τιμές τυπικής σχετικής απόκλισης (R.S.D.) για τα εξεταζόμενα δείγματα.



Σχήμα 5.7: Καμπύλη βαθμονόμησης για το Mn για ακτινοβολία laser 355 nm

Πίνακας 5.8: Τιμές τυπικής σχετικής απόκλισης (R.S.D.) για καμπύλη βαθμονόμησης Mn με LIBS, για ακτινοβολία laser 355 nm, χρονική καθυστέρηση πύλης στο χρόνο 7 μs και πλάτος πύλης 1 μs

Δείγμα	Τιμές R.S.D. (%)
5100	5,02
4542	2,38
4997	4,41
5192	3,93
5086	6,29
4682	1,98
4999	2,04
5095	1,43

Οι τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης υποδηλώνουν ότι το παραγόμενο πλάσμα είναι σταθερό και η ακρίβεια των μετρήσεων είναι περίπου της ίδιας τάξης σε σχέση με τη χρήση ακτινοβολίας laser IR. Στοιχείο που υποδηλώνει ότι η UV ακτινοβολία laser μπορεί να χρησιμοποιηθεί και να δώσει καλά αναλυτικά αποτελέσματα, εν αντιθέσει με τα συμπεράσματα άλλης εργασίας (Russo et al., 2013).

5.2.1.4 ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (LOD) ΧΑΛΥΒΩΝ

Για το Mn το όριο ανιχνευσιμότητας προσδιορίζεται στα 113 ppm για IR ακτινοβολία laser, ενώ για UV στα 235 ppm. Τιμές σημαντικά υψηλότερες από αντίστοιχες άλλων εργασιών, αναμενόμενο όμως λόγω της καθορισμένης υψηλής τιμής του χρόνου καθυστέρησης της πύλης στο χρόνο.

Το όριο ανίχνευσης του Mn στο UV είναι περίπου δύο φορές υψηλότερο από εκείνο στο IR. Οφείλεται στο ότι η κλίση S της καμπύλης βαθμονόμησης από την ακτινοβολία IR έχει μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με εκείνη που προέρχεται από την ακτινοβολία των δειγμάτων στο UV, ενώ το σ_B , σχέση (12), δεν εξαρτάται από τις επιλεγόμενες παραμέτρους. Ένας λόγος για αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να είναι ότι χρησιμοποιείται υψηλότερης ενέργειας ακτινοβολία laser στο IR (30 mJ), που συνακόλουθα παράγει υψηλότερης έντασης φασματικές γραμμές. Ένας άλλος λόγος μπορεί να είναι ότι η ακτινοβολία IR επιδρά καλύτερα στη μήτρα των υλικών, αυξάνοντας την ποσότητα του αποδομημένου υλικού. Για το Mn, που έχει πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση από τον Fe, μία τέτοια αύξηση θα έχει σημαντικότερη

επίδραση στο λόγο εντάσεων των φασματικών γραμμών στην περιοχή των χαμηλών συγκεντρώσεων. Συνακόλουθα, οι ασθενείς γραμμές του Mn εξαφανίζονται πρώτες, όταν οι γραμμές του Fe έχουν σημαντική ακόμα ένταση.

Για τη βελτίωση του ορίου ανίχνευσης χρειάζεται να αλλάξουν οι πειραματικές παράμετροι. Αν χρησιμοποιηθεί παράθυρο (πύλη) στο χρόνο με μικρότερη χρονική απόσταση (καθυστέρηση) από τον παλμό της ακτινοβολίας laser, που μπορεί να δώσει μη γραμμικές καμπύλες βαθμονόμησης για υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεως λόγω φαινομένων αυτό-απορρόφησης. Άλλος παράγοντας είναι οι συνθήκες που διεξάγεται το LIBS. Υπό χαμηλότερη πίεση και παρουσία ευγενούς αερίου αναμένονται μεγαλύτερης έντασης φασματικές γραμμές εκπομπής. Παρουσιάζουν όμως προβλήματα εφαρμογής για χρήση της τεχνικής σε μετρήσεις πεδίου ή στον έλεγχο παραγωγικών διαδικασιών.

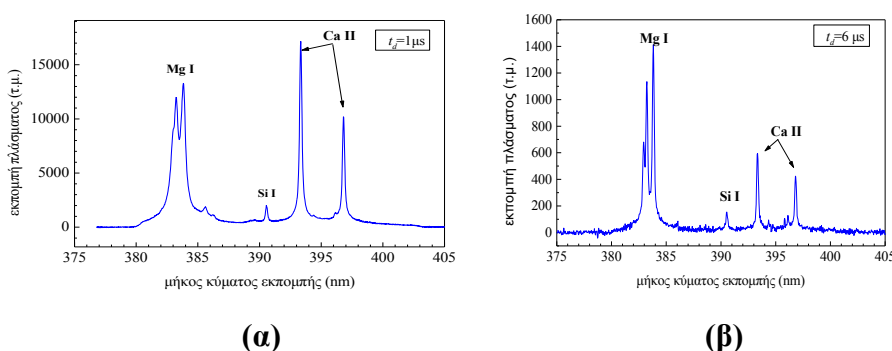
5.2.2 ΟΞΕΙΔΙΑ

Γίνεται προσπάθεια να ταυτοποιηθούν οι προκύπτουσες φασματικές γραμμές με ακτινοβολία του IR laser (1,06 μm). Στη φασματική περιοχή 275-305 nm εμφανίζονται οι γραμμές των Si (I) και Mg (I και II). Η ένδειξη I σημαίνει ατομική γραμμή και η II ιοντική γραμμή. Στην περιοχή 380-400 nm εμφανίζονται οι γραμμές των Si (I), Al (I), Co (I), Mg (I και II). Στο σχήμα 5.8 παρατίθεται φάσμα από τη δεύτερη αυτή φασματική περιοχή. Τα δύο φάσματα καταγράφονται με παράθυρο στο χρόνο, αλλά με διαφορετική καθυστέρηση από τη χρονική στιγμή που ο παλμός του laser ακτινοβολεί το στόχο.

Στο χρονικό παράθυρο $t_d = 1 \mu\text{s}$ (α), που το φάσμα καταγράφεται μετά από 1 μs από την ακτινοβολία με laser, εμφανίζονται οι ατομικές γραμμές των Mg, Si και οι ιοντικές του Ca. Οι γραμμές εκπομπής είναι φαρδιές με μεγάλη αλληλοεπικάλυψη στην αρχή εξέλιξης του πλάσματος, λόγω της επίδρασης του φαινομένου Stark. Το τελευταίο επηρεάζει σε διαφορετικό βαθμό το πλάτος της φασματικής γραμμής των διαφόρων στοιχείων, επηρεάζοντας και τις ποσοτικές μετρήσεις. Σε βραδύτερο στάδιο εξέλιξης του πλάσματος τα φαινόμενα αυτά μειώνονται.

Στο χρονικό παράθυρο $t_d = 6 \mu\text{s}$ (β) είναι εμφανής η εξασθένιση των ιοντικών γραμμών του Ca, ενώ οι γραμμές του Mg εμφανίζονται περισσότερο λεπτές και επομένως γίνεται καλύτερος διαχωρισμός των γραμμών του. Αυτό εξηγείται γιατί

στην αρχή της ανάπτυξης του πλάσματος λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που επικρατεί υπάρχουν αρκετά ιόντα σε διάφορους βαθμούς ιονισμού, επομένως επικρατούν οι ιοντικές γραμμές των στοιχείων. Με το πέρασμα του χρόνου, μειώνεται η θερμοκρασία του πλάσματος και ελαχιστοποιείται η ένταση των ιοντικών γραμμών λόγω της επανασύνδεσης των ιόντων με ελεύθερα ηλεκτρόνια. Συμπερασματικά, σε μεγάλους χρόνους καθυστέρησης (αρκετά μs) επικρατούν οι ατομικές γραμμές των στοιχείων. Η διάγνωση αυτή είναι πολύ σημαντική, γιατί επιτρέπει την ταυτοποίηση γραμμών σε περιπτώσεις που προκύπτει ασάφεια ή επικαλύψεις στο ληφθέν φάσμα.



Σχήμα 5.8: Εκπομπές πλάσματος μεταξύ 380 - 400 nm. (α): Καθυστέρηση 1 μs του παραθύρου στο χρόνο, (β): Καθυστέρηση 6 μs της πύλης στο χρόνο

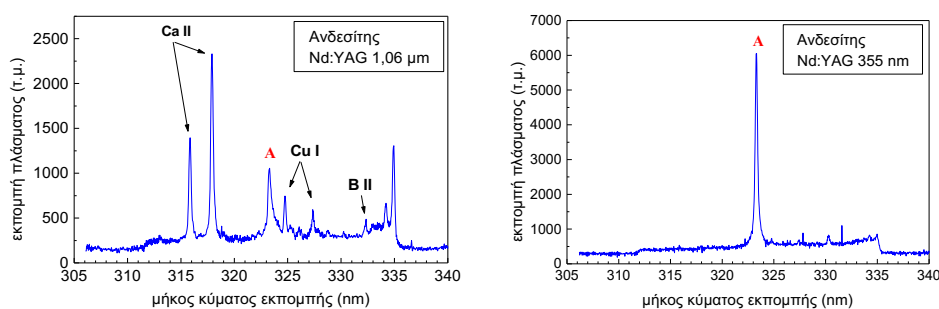
Εφαρμόζοντας τη μέθοδο της εσωτερικής βαθμονόμησης, συσχετίζονται οι εντάσεις των γραμμών εκπομπής Mg I (285,2 nm), Mg II (279,55 nm) σε σχέση με του Si I (288,16). Επίσης συσχετίζονται οι γραμμές του Mg I (383,8 nm) και Ca II (396,8 nm) σε σχέση με του Si I (390,55 nm). Οι λόγοι των εντάσεων των γραμμών εκπομπών συσχετίζονται με την καθυστέρηση της πύλης στο χρόνο σε σχέση με την ακτινοβολία της επιφάνειας.

Για τη δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης του Mg, ο λόγος Mg I (383,8) / Si I (390,55) παριστάνεται σε γράφημα σε σχέση με το λόγο $c_{\text{Mg}} / c_{\text{Si}}$ για κάθε δείγμα. Για να αντιμετωπιστεί το ζήτημα της μη ομογενούς σύνθεσης των δειγμάτων λόγω της δομής των κόκκων τους, σε κάθε σημείο του δείγματος εκτελούνται 5 μετρήσεις, με συσσώρευση 150 φασμάτων κάθε φορά, κατά τη διάρκεια της μετακίνησης του δείγματος. Προκύπτει σχετική τυπική απόκλιση περίπου 10% και λιγότερο, παρόλα αυτά οι μετρήσεις διαφέρουν σημαντικά όταν αποδομείται η επιφανειακή στρώση, περίπου 0,5 mm, και επαναλαμβάνονται οι μετρήσεις στην επόμενη στρώση. Ο παραπάνω λόγος παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση όταν η μέτρηση κινείται από τη

μία επιφάνεια προς την ανάποδη του δείγματος. Στοιχείο που υποδηλώνει ότι λαμβάνουν χώρα φαινόμενα κατακρήμνισης κατά την παρασκευή των δειγμάτων. Κατά τα μακρά διαδικασία ξήρανσης των δειγμάτων, τα βαρέα οξείδια διαχέονται προς τη βάση των δειγμάτων, εμφανίζοντας σχετικές βαθμίδες συγκέντρωσης, κάθετα προς την επιφάνεια (Kompitsas et al., 2000). Ως εκ τούτου η προετοιμασία των δειγμάτων δεν είναι η κατάλληλη για την παραγωγή δειγμάτων αναφοράς, που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε στοιχειακές αναλύσεις.

5.2.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΓΥΑΛΙΟΥ (ΑΝΔΕΣΙΤΗΣ)

Κατά την ακτινοβολία δείγματος ανδেসίτη με υπέρυθρη ακτινοβολία laser (IR), 1,06 μm , παρατηρείται εμφάνιση ρωγμών, που αποδίδεται στην ισχυρή τοπική θέρμανση της επιφάνειάς του, σε συνδυασμό με τη χαμηλή θερμική αγωγιμότητα που παρουσιάζει η υαλώδης του μήτρα. Για την αποφυγή τέτοιων καταστάσεων, χρησιμοποιείται η τρίτη αρμονική (355 nm) της συσκευής laser Nd:YAG, οπότε επαναλαμβάνονται οι μετρήσεις. Πολλά από τα φάσματα παραμένουν αμετάβλητα. Σε μερικές περιπτώσεις το διαφορετικό λ του laser έχει σημαντική επίπτωση, όπως εμφανίζεται στο σχήμα 5.9.



Σχήμα 5.9: Εξάρτηση της εκπομπής του πλάσματος από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser

Παρατηρείται ότι στην ίδια φασματική περιοχή 310 – 340 nm με τη χρήση της 3^{ης} αρμονικής (UV, 355nm) οι γραμμές εκπομπής παρουσιάζονται στενότερες από ότι με την ακτινοβολία IR. Γεγονός που δείχνει ότι με τη χρήση της 3^{ης} αρμονικής (355 nm) για την αποδόμηση της επιφάνειας, η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων, T_e , είναι

χαμηλότερη. Ο λόγος είναι ότι η απορρόφηση φωτονίων από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του πλάσματος, είναι ανάλογη με το λ^2 .

Όταν χρησιμοποιείται η ακτινοβολία laser στα 355 nm, ο αριθμός των γραμμών εκπομπής μειώνεται, που επίσης μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλότερη θερμοκρασία T_e . Σημειώνεται ότι στη φασματική περιοχή 550-580 nm παρατηρούνται πρόσθετες δομές, κατά την ακτινοβολία με 355 nm. Μπορεί να αποδοθεί στο ότι επικρατεί κάποιος μηχανισμός πολυφωτονικής διέγερσης/ιονισμού, που παίζει ιδιαίτερο ρόλο στα πρώτα στάδια δημιουργίας του πλάσματος. Τα UV φωτόνια έχουν ενέργεια περίπου 3.5 eV και τρία από αυτά μπορούν να ιονίσουν κατευθείαν ένα μεγάλο αριθμό ατόμων που εμφανίζονται σε περιβαλλοντικά δείγματα. Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι η κατάλληλη επιλογή μήκους κύματος ακτινοβολίας laser δίνει μοναδικές πληροφορίες στο λαμβανόμενο φάσμα, που επιτρέπουν την ταυτοποίηση ακόμα και ιδιαίτερα πολύπλοκων φασμάτων.

Συμπερασματικά, επιλέγοντας σωστά τις διάφορες πειραματικές παραμέτρους, όπως είναι το μήκος κύματος ακτινοβολίας laser για την αποδόμηση του υλικού, η χρονική ανάλυση του σήματος, όπως επίσης και η γεωμετρία της πειραματικής διάταξης, γίνεται φανερό ότι η μέθοδος μπορεί να δώσει πολύ γρήγορα και καλά αποτελέσματα, για τη σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων (Διαμαντοπούλου κ.ά., 2001).

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 ΕΦΑΡΜΟΓΗ LIF ΣΤΑ ΑΕΡΙΑ

Η μέθοδος του επαγόμενου με laser φθορισμού, που συνδυάζεται στην περίπτωση των αερίων με τη φωτόλυσή τους, παρουσιάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα στη μελέτη ατμοσφαιρικών αντιδράσεων:

1. Η διέγερση πραγματοποιείται με τη χρήση ισχυρών laser και όχι με τη χρήση λαμπών ευρέος φάσματος. Η διαδικασία αυτή, με αποτελέσματα από την ακτινοβολία με ένα μήκος κύματος laser για διέγερση, είναι περισσότερο αποτελεσματική. Και αυτό γιατί μόνο ένα χημικό είδος μεταξύ των αντιδρώντων επιλέγεται για μελέτη, προσφέροντας αυξημένη ευαισθησία. Επιτυγχάνεται έτσι περισσότερο ακριβής και αξιόπιστος προσδιορισμός.
2. Η επιλογή του μήκους κύματος για την φωτόλυση προσφέρει τη δυνατότητα παραγωγής διαφόρων ριζών, όπως OH, RO₂, HO₂, NO₃, που παίζουν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία των δευτερογενών ρυπαντών.
3. Η χρήση των παλμικών laser, με συνδυασμό της χρονικής ανάλυσης του φθορισμού (TR-LIF), επιτρέπει τη μελέτη των κινητικών παραμέτρων των αντιδράσεων, όπου υπεισέρχονται ρίζες, στοιχείο που δεν είναι εφικτό με τις παραδοσιακές μεθόδους, λόγω του περιορισμένου χρόνου ημιζωής αυτών των ριζών.
4. Υπάρχει η δυνατότητα του προσδιορισμού των προϊόντων της αντίδρασης, βασιζόμενοι στα μήκη κύματος φθορισμού τους.
5. Προσφέρει κατάλληλη επιλογή όλων των πειραματικών παραμέτρων, που επιτρέπει να μελετηθούν συνεργιστικά φαινόμενα μεταξύ διαφόρων ανθρωπογενών ρυπαντών, με ποικίλους συνδυασμούς (Kompitsas et al., 1997).

6.2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ TR-LIF ΣΤΑ ΥΓΡΑ

Η μέθοδος TR - LIF, με τη χρήση οπτικών ινών, παρουσιάζει σοβαρά πλεονεκτήματα στις εφαρμογές περιβαλλοντικών μελετών. Τα κυριότερα που προσφέρει είναι:

- η δυνατότητα παρακολούθησης και καταγραφής της ρύπανσης in situ και in real time
- ο μικρός χρόνος μετρήσεων

- η δυνατότητα on line αναμετάδοσης των ψηφιοποιημένων αποτελεσμάτων

Αποτελεί έτσι ένα σημαντικό εργαλείο για τη διαρκή και αξιόπιστη παρακολούθηση της ποιότητας του υδατικού και θαλάσσιου περιβάλλοντος (environmental monitoring, sea water monitoring).

Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας επιβεβαιώνουν ότι, με κατάλληλο μήκος κύματος διέγερσης ακτινοβολίας laser, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο TR - LIF, είναι δυνατός ο ποιοτικός προσδιορισμός ρύπων, ιδιαίτερα πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, που είναι πολύ επιβλαβή για το περιβάλλον. Επίσης, στοιχείο ιδιαίτερα σημαντικό αποτελεί ότι η παραπάνω μέθοδος επιτυγχάνει την ταυτοποίηση συστατικών πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε μίγμα τους, όπως παρουσιάζεται για την περίπτωση του μίγματος ανθρακενίου-πυρενίου παρόλη την επικάλυψη των φασμάτων τους και τον ασθενή φθορισμό του πυρενίου (Μαυρόπουλος κ.ά, 1997).

Σημειώνεται πάντως πως ο φθορισμός του διαλύτη, ο οποίος είναι εντονότερος στο θαλάσσιο περιβάλλον, παίζει καθοριστικό ρόλο στις μετρήσεις πεδίου. Η ακριβής μορφή της καμπύλης φθορισμού του διαλύτη εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser, όπου η γνώση της αποτελεί προϋπόθεση των μετρήσεων (Μαυρόπουλος κ.ά, 1997).

Κατά τη μελέτη των φασμάτων εμπορικών δειγμάτων βενζινών εξάγονται αξιόλογα στοιχεία από τα φάσματά τους. Η αμόλυβδη βενζίνη παρουσιάζει διαφορές στα φάσματα εκπομπής κατά τη χρονική τους ανάλυση, που υποδηλώνει ότι περιέχει συστατικά με διαφορετικό χρόνο αποδιέγερσης. Το φάσμα εκπομπής της super αμόλυβδης δείχνει ότι η ένταση του φθορισμού της είναι ανάλογη της περιεκτικότητας του δείγματος. Επίσης έχει συστατικά που κυρίως αποδιηγείρονται στο πρώτο μέρος λήψης του φάσματος.

Κατά τη μελέτη του ποσοτικού προσδιορισμού των βενζινών διαπιστώνεται ότι η προσθήκη μικροαντλίας για την εξασφάλιση συνεχούς ροής των δειγμάτων βελτιώνει σημαντικά τις ποσοτικές μετρήσεις. Επίσης διαπιστώνεται ότι προκύπτουν καλύτερα αποτελέσματα με τη χρήση ακτινοβολίας laser στα 355 nm, μιας και είναι η περιοχή που απορροφάει περισσότερο ακτινοβολία η βενζίνη.

Ο προσεκτικός σχεδιασμός της πειραματικής διαδικασίας, όπως:

- η χρήση της κατάλληλης ακτινοβολίας laser για τη διέγερση των δειγμάτων
- η λήψη του φάσματος φθορισμού από την οπτική ίνα

- ο τρόπος δειγματοληψίας
- ο ορισμός του χρονικού παραθύρου (πύλη) για τη λήψη του φθορισμού

οδηγούν στην εκτίμηση ότι η μέθοδος TR – LIF έχει σημαντικές προοπτικές για την ανάλυση υδατικών και θαλάσσιων δειγμάτων, ιδιαίτερα για εφαρμογή της σε συνθήκες πεδίου.

6.3 ΕΦΑΡΜΟΓΗ LIBS ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ

Η εφαρμογή της μεθόδου της φασματοσκοπίας πλάσματος, με επαγόμενο φθορισμό από laser, για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων (laser breakdown spectroscopy, LIBS) επιτρέπει το γρήγορο και ακριβή ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό διαφόρων στοιχείων, και εξετάζει την ομοιογενή κατανομή αυτών στην επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος. Η διεξαγωγή της LIBS απαιτεί πολύ μεγάλη προσπάθεια, επειδή επιδρούν πολλοί παράγοντες (Bassiotis et al., 2001).

Χρησιμοποιώντας τη LIBS στην αποδόμηση δειγμάτων χάλυβα προκύπτει ότι η τελευταία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αναλυτική τεχνική, παρουσιάζοντας πολλά πλεονεκτήματα. Ρυθμίζοντας κατάλληλα πειραματικές παραμέτρους, όπως:

- ενέργεια παλμού ακτινοβολίας laser
- μήκος κύματος ακτινοβολίας laser (UV ή IR)
- συνθήκες εφαρμογής (πίεση, περιβάλλον αέριο)
- ρύθμιση πύλης στο χρόνο για τη συλλογή φάσματος
- επιλογή φασματικών γραμμών (ατομικές ή ιοντικές)
- απόσταση εστίασης ακτινοβολίας laser στο δείγμα-στόχο

προσδιορίζονται με μεγάλη ακρίβεια συγκεντρώσεις στοιχείων, κάτω από κατάλληλη μεθοδολογία.

Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στην εξέταση της χρονικής εξέλιξης της εκπομπής στοιχείων από το παραγόμενο πλάσμα αλλά και στη μελέτη της βελτιστοποίησης της γεωμετρίας του συστήματος.

Ειδικότερα, για τα στοιχεία Cr, Ni και Mn εξάγονται γραμμικές καμπύλες βαθμονόμησης, με πολύ καλή συσχέτιση, δίνοντας ώθηση στην ανάπτυξη της LIBS για τον ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων, που αποτελεί δύσκολο ζήτημα. Χρησιμοποιείται η μέθοδος της εσωτερικής βαθμονόμησης, που ελαχιστοποιεί την επίδραση διαφόρων παραγόντων στον ποσοτικό προσδιορισμό, όπως είναι τα

φαινόμενα μήτρας του υλικού, εξαρτώμενα από τη συγκέντρωση, την κατάσταση της επιφάνειας και τις θερμικές ιδιότητες του εξεταζόμενου δείγματος.

Η ρύθμιση της πύλης στο χρόνο αρκετά μετά από την αποδόμηση του υλικού, καθώς επίσης και του πλάτους της, μειώνει το σήμα θορύβου, καθώς επίσης αυξάνει το λόγο σήματος προς θόρυβο (λόγος Signal/Noise), ενώ παραμένουν σταθερές σε ύψος οι γραμμές εκπομπών. Επιτρέπει έτσι την κατασκευή καμπύλων βαθμονόμησης για τα στοιχεία του χάλυβα, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της εσωτερικής βαθμονόμησης. Επίσης, οδηγεί στην καταγραφή ατομικών κι όχι ιοντικών φασματικών γραμμών στοιχείων, μιας και στις τελευταίες παρουσιάζουν φαινόμενα αλληλοεπικάλυψης, αλλά και κορεσμού του λαμβανόμενου σήματος, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που επικρατεί στο πλάσμα στο αρχικό χρονικό διάστημα, μετά την ακτινοβολία της επιφάνειας. Το φαινόμενο του κορεσμού αποκτά σημαντικές διαστάσεις όταν ο πληθυσμός των στοιχείων παγιδεύεται στο χαμηλότερο επίπεδο μετάβασης, όπου απορροφά ξανά ακτινοβολία εκπομπής. Χρησιμοποιούνται ατομικές γραμμές εκπομπής για τον προσδιορισμό των στοιχείων σε μεγαλύτερα μήκη κύματος του λαμβανόμενου φάσματος.

Επίσης διαπιστώνεται ότι η χρήση της ακτινοβολίας laser στο IR (1,064 μm) οδηγεί σε πολύ χαμηλότερα όρια ανίχνευσης για τα προσδιοριζόμενα στοιχεία, εν αντιθέσει με τη χρήση ακτινοβολίας laser στο UV (355 nm). Για το Mn η παραγόμενη καμπύλη βαθμονόμησης παρουσιάζει καλή γραμμική προσαρμογή, αλλά με μικρότερη κλίση, μειώνοντας κατά 2 φορές την ευαισθησία της μεθόδου (Bassiotis et al., 2001).

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των χαλύβων γίνεται από μετρήσεις φάσματος από το πλάσμα για μία περιοχή του εξεταζόμενου δείγματος, κι όχι μόνο από ένα σημείο του, παρέχοντας τη δυνατότητα της μελέτης της ομοιογένειας της επιφάνειας του υλικού αλλά, γενικότερα της χωρικής κατανομής των στοιχείων.

Γενικά, έπειτα από τη ρύθμιση των πειραματικών παραμέτρων, η διαδικασία ανάλυσης για το κάθε δείγμα διαρκεί περίπου 5 min. Οι καμπύλες βαθμονόμησης κατασκευάζονται για μία ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων χάλυβα, παρουσιάζοντας καλή γραμμική προσαρμογή.

Η τεχνική επιτρέπει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό και άλλων στοιχείων σε χάλυβες, με πολύ χαμηλές περιεκτικότητες, ώστε να είναι εφικτό να παρακολουθηθεί σε ποιοτικό επίπεδο η παραγωγική διαδικασία χαλύβων.

Κατά την αποδόμηση οξειδίων είναι εφικτός ο ποιοτικός προσδιορισμός στοιχείων, όπως του Si, του Ca, του Mg. Επιλέγοντας παράθυρα στο χρόνο με μεγάλους χρόνους

καθυστερήσης (αρκετά μs) στο λαμβανόμενο φάσμα επικρατούν οι ατομικές γραμμές των στοιχείων. Η διάγνωση αυτή είναι πολύ σημαντική, γιατί επιτρέπει την ταυτοποίηση γραμμών σε περιπτώσεις που προκύπτει ασάφεια ή επικαλύψεις στο ληφθέν φάσμα.

Η ανομοιογένεια των δειγμάτων των οξειδίων καθώς και φαινόμενα κατακρήμνισης βαρέων οξειδίων κατά τη φάση της παρασκευής των δειγμάτων δεν επιτρέπουν τον ποσοτικό προσδιορισμό των εν λόγω δειγμάτων.

Στο δείγμα ανδεδίτη εμφανίζεται χαρακτηριστικά η επίδραση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας laser. Με ακτινοβολία laser IR το δείγμα παρουσιάζει στην επιφάνειά του ρωγμές λόγω της υψηλής υπερθέρμανσης της περιοχής αποδόμησης. Η ακτινοβολία με laser UV μειώνει το τον αριθμό των γραμμών εκπομπής, που είναι στενότερες σε σχέση με την ακτινοβολία με IR. Επίσης, η εμφάνιση πρόσθετων δομών στη φασματική περιοχή 550-580 nm, κατά την ακτινοβολία με UV, οδηγεί στην υπόθεση ότι ενεργεί κάποιος μηχανισμός διέγερσης / ιονισμού από φωτόνια, ιδιαίτερα κατά την αρχική φάση της δημιουργίας του πλάσματος (Kompitsas et al., 2000).

Είναι φανερή η επίδραση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας laser στο φάσμα εκπομπής του παραγόμενου πλάσματος, ιδιαίτερα κατά τον προσδιορισμό πολλών στοιχείων. Δεν είναι όμως γνωστές οι λεπτομέρειες τέτοιων μηχανισμών. Ιδιαίτερα, όταν ένας μεγάλος αριθμός ατόμων βρίσκονται στο δείγμα, είναι πιθανή μία αλληλοεπικάλυψη των φασμάτων εκπομπής τους. Η επιλογή κατάλληλου μήκους κύματος ακτινοβολίας της επιφάνειας μπορεί να μειώσει τέτοιες επιδράσεις και να ελέγξει την ένταση της γραμμής εκπομπής του εξεταζόμενου στοιχείου.

Σε κάθε περίπτωση είναι επίσης κρίσιμη διαδικασία η επιλογή των πειραματικών παραμέτρων, ιδιαίτερα του παράθυρου στο χρόνο για την παρατήρηση των φασματικών γραμμών εκπομπής (Διαμαντοπούλου κ.ά., 2001). Επίσης η διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, που προσδιορίζεται από το περιβάλλον αέριο και την πίεση, αποτελεί στόχο για περαιτέρω ερευνητική μελέτη.

Η μέθοδος LIBS αποδεικνύεται μία πολύ καλή αναλυτική τεχνική για το γρήγορο ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων. Η συνέχιση της έρευνας εστιάζεται στην καλύτερη λήψη αποτελεσμάτων, μειώνοντας την τιμή του ορίου ανίχνευσης (LOD) και βελτιώνοντας τις καμπύλες βαθμονόμησης για τα προσδιοριζόμενα

στοιχεία. Βασικός στόχος αποτελεί η ολοκληρωμένη εφαρμογή της σε συνθήκες πεδίου, υπερκεράζοντας διάφορα τεχνικά και μεθοδολογικά θέματα μετρήσεων.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Abbas, Q., Ahmed, N., Ahmed, R. & Baig, M. (2016). A comparative study of calibration free methods for the elemental analysis by laser induced breakdown spectroscopy. *Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol 36*. doi: 10.1007/s11090-016-9729-y
- Anabitarte, F., Cobo, A. & Lopez-Higuera, J.M. (2012). Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals, applications, and challenges. *International Scholarly Network Spectroscopy*, pp. 1-12. doi: Q10.5402/2012/285240
- Anderson, P.S., Montan, S. & Svanberg, S. (1987). Remote sample characterization based on fluorescence monitoring. *Applied Physics B, Vol 44*, 19-28.
- Aragon, C., Aguilera J.A. & Penalba, F. (1999). Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure Using an infrared Nd:YAG Laser. *Applied Spectroscopy, Vol 53*, 1259-1267.
- Asimellis, G., Giannoudakos, A. & Kompitsas, M. (2006). Phosphate ore beneficiation via determination of phosphorus-to-silica ratios by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, Vol 61*, pp. 1253-1259. doi: 10.1016/j.sab.2006.10.011
- Asimellis, G., Giannoudakos, A. & Kompitsas, M. (2006). Near-IR Laser Induced Breakdown Spectroscopy detection and ambient gas effects on emission line asymmetric Stark broadening and shift. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, Vol 61*, pp. 1270-1278. doi: 10.1016/j.sab.2006.10.014
- Asimellis, G., Giannoudakos A. & Kompitsas M. (2006). New infrared LIBS detection technique for sulfur. *Analytical and Bioanalytical Chemistry, Vol 385*, pp. 333-337. doi: 10.1007/s00216-006-0345-1
- Asimellis, G., Giannoudakos A. & Kompitsas M. (2006). Accurate wavelength calibration in the near infrared for multielement analysis without the need for reference extra. *Applied Optics, Vol 45*, pp. 8855-8862. doi: 10.1364/AO.45.008855
- Asimellis, G., Giannoudakos A. & Kompitsas M. (2007). Rapid, automated measurement of layer thicknesses on steel coin blanks using laser-induced breakdown spectroscopy depth profiling. *Applied Optics, Vol 46*, pp. 935-942. doi: 10.1364/AO.46.000935

- Asimellis, G., Hamilton, S., Giannoudakos, A. & Kompitsas, M. (2005). Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, Vol 60, pp. 1132-11139. doi: 10.1016/j.sab.2005.05.035
- Asimellis, G., Michos, N., Fasaki, I. & Kompitsas, M. (2008). Platinum group metals bulk analysis in automobile catalyst recycling material by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, Vol 63, pp. 1338-1343. doi: 10.1016/j.sab.2008.09.016
- Bassiotis, I., Diamantopoulou, A., Giannoudakos, A., Roubani-Kalantzopoulou, F. & Kompitsas, M. (2001). Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, Vol 56, 671-683.
- Brouard, D., Gravel, J., Viger, M. & Boudreau, D. (2007). Use of sol-gels as solid matrixes for laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*. Vol 62, pp. 1361-1369. doi: 10.1016/j.sab.2007.10.047
- Burakov, V., Tarasenko, N., Nedelko, M. & Isakov, S. (2008). Time-resolved spectroscopy and imaging diagnostics of single pulse and collinear double pulse laser induced plasma from a glass sample. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, Vol 63, pp. 19-26. doi: 10.1016/j.sab.2007.10.050
- Burakov, V., Tarasenko, N., Nedelko, M., Kononov, V., Vasilev, N. & Isakov, S. (2009). Analysis of lead and sulfur in environmental samples by double pulse laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, Vol 64, pp. 141-146. doi: 10.1016/j.sab.2008.11.005
- Carricondo, J., Iofrida, M., Ararat, C., Iribarren, M. & Corvalan, C. (2015). Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative Sn analysis in Zr based alloys. *Procedia Materials Science*, Vol 9, pp. 128-134. doi: 10.1016/j.mspro.2015.04.016
- Cremers, D. & Chinni, R. (2009). Laser-induced breakdown spectroscopy-capabilities and limitations. *Applied Spectroscopy Reviews*, Vol 44, 457-506.
- Cremers, D. & Radziemski, L. (2006). *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Chichester: John Wiley & Sons
- Γιαννουδάκος, Α. (1999). *Αποδόμηση υλικών με laser*. (Αδημοσίευτη Διπλωματική

- Εργασία) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα.
- Διαμαντοπούλου, Α., Γιαννουδάκος, Α., Μπασιώτης, Ι., Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ. & Κομπίτσας, Μ. (2001). Μελέτη γεωλογικών υλικών με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας πλάσματος με επαγόμενο από laser φθορισμό (LIBS). 3^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 27-29 Μαΐου 2001. Αθήνα.
- Dai, L., Wang, C., Wu, J., Li, Y., Cui, Z. & Zheng, R. (2007). Laser-induced breakdown spectroscopy characterization of Al in different matrix. *Optoelectronics Letters*, Vol 3, pp. 148-151 doi: 10.1007/s11801-007-6120-5
- Devangad, P., Unnikrishnan, V., Nayak, R., Tamboli, M., Shameem, K., Santhosh, C., Kumar, G. & Sardar, D. (2016). Performance evaluation of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) for quantitative analysis of rare earth elements in phosphate glasses. *Optical Materials*, Vol 52, pp. 32-37. doi: 10.1016/j.optmat.2015.12.001
- Downare, T.D. & Mullins, O.C. (1996). Visible and near-infrared fluorescence of crude oils. *Applied Spectroscopy*, Vol 49, 754-764.
- El-Hussein, A. & Marzouk, A. (2015). Characterization of petroleum crude oils using laser induced fluorescence. *Journal of Petroleum and Environmental Biotechnology*, Vol 6, pp. 1-6. doi:10.4172/2157-7463.1000240
- Estupinan, H., Pena, D., Garcia Y., Canbanzo, R. & Mejia-Ospino, E. (2009). Stoichiometry analysis of titanium oxide coating by LIBS. *The European Physical Journal D*, Vol 53, pp. 69-73. doi: 10.1140/epjd/e2009-00030-0
- Fang, X. & Ahmad, S. (2007). Sample presentation in laser-induced breakdown spectroscopy in aqueous solution. *Applied Spectroscopy*, Vol 61, pp. 1021-1024. doi: 10.1366/000370207781745964
- Fanq, X. & Ahmad, R. (2007). Saturation effect at higher laser pulse energies in laser-induced breakdown spectroscopy for elemental analysis in water. *Laser and Particle Beams*, Vol 25, pp. 613-620. doi: 10.1017/S0263034607000729
- Fang, X., Ahmad, S., Mayo, M. & Iqbal, S. (2005). Elemental analysis of urinary calculi by laser induced plasma spectroscopy. *Lasers in Medical Science*, Vol 20, pp. 132-137. doi: 10.1007/s10103-005-0356-8
- Fillipova, E.M., Chubarov, V. & Fadeev, V. (1993). New possibilities of laser fluorescence spectroscopy for diagnostics of petroleum hydrocarbons in natural water, *Canadian Journal of Applied Spectroscopy*, Vol 38, 139-145.

- Gondal, M., Hussain, T., Ahmed, Z. & Bakry, A. (2007). Detection of contaminants in ore samples using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Environmental Science and Health Part A, Vol 42*, pp. 879-887. doi: 0.1080/10934520701373075
- Gupta, G., Suri, B., Verma, A., Sundararaman M., Unnikrishnan, V., Alti, K., Kartha, V. & Santhosh, C. (2011). Quantitative elemental analysis of nickel alloys using calibration-based laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds, Vol 509*, pp. 3740-3745. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.12.189
- Handbook of Chemistry and Physics, 64th ed., CRC Press, 1983-84.
- Inman, S.M., Thibado, P., Theriault, G.A. & Lieberman, S. (1990). Development of a pulsed laser, fiber-optic based fluorimeter: Determination of fluorescence decay times of polycyclic aromatic hydrocarbons in sea water", *Analytica Chimica Acta, Vol 239*, 45-51.
- International Oceanographic Commission IOC/ UNESCO (1984). *Manuals and Guides No 13*.
- Khater, M. (2013). Laser-induced breakdown spectroscopy for light elements detection in steel: State of the art. *Spectrochimica Acta Part B, Vol 81*, 1-10.
- Kim, C., In, J. & Jeong, S. (2013). Independence of elemental intensity ratio on plasma property during laser-induced breakdown spectroscopy. *Optics Letters, Vol 38*, pp. 3032-3035. doi: 10.1364/OL.38.003032
- Kompitsas, M. Mellouki, A., Le Bras, G., Roubani - Kalantzopoulou, F., Mavropoulos, A. & Bassiotis, I. (1997). Kinetics of gas-phase tropospheric reactions of organic solvents and hydroxyl radical by laser photolysis-laser induced fluorescence. *2nd GR-I International Conference on Laser Technologies, SPIE-The International Society for Optical Engineering, 1-4 June 1997* (pp. 271-275). Ancient Olympia.
- Kompitsas, M., Roubani-Kalantzopoulou, F., Bassiotis, I., Diamantopoulou, A. & Giannoudakos, A. (2000). Laser induced plasma spectroscopy (LIPS) as an efficient method for elemental analysis of environmental samples. *Proceedings of EARLSeL-SIG-Workshop LIDAR. 16-17 June 2000* (pp. 130-138). Dresden.

- Lal, B., Zheng, H., Yueh, F. & Singh, J. (2004). Parametric study of pellets for elemental analysis with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Optics*, Vol 43, 2792-2797.
- Lee, W., Wu, J., Lee, Y. & Sneddon, J. (2004). Recent applications of laser-induced breakdown spectrometry: A review of material approaches. *Applied Spectroscopy Reviews*, Vol 39, pp. 27-97. doi: 10.1081/ASR-120028868
- Lemke, M., Fernández-Trujillo R. & Löhmannsröben, H.G. (2005). In-situ LIF analysis of biological and petroleum-based hydraulic oils on soil. *Sensors*, Vol 5, pp. 61-69. doi:10.3390/s5010061
- Li, H., Liu, M., Chen, Z. & Li, R. (2008). Quantitative analysis of impurities in aluminium alloys by laser-induced breakdown spectroscopy without internal calibration. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol 18, 222-226.
- Li, Y. Lu, Y., Cheng, K., Wu, J. & Zheng, R. (2008). Plasma characterization of brass alloys by laser induced breakdown spectroscopy. *SPIE-The International Society for Optical Engineering*, Vol 6825, 68251M-2. doi: 10.1117/12.760291
- Li, J., Lu, J., Lin, Z., Gong, S., Xie, C., Chang, L., Yang, L. & Li, P. (2009). Effects of experimental parameters on elemental analysis of coal by laser-induced breakdown spectroscopy. *Optics & Laser Technology*, Vol 41, pp. 907-913. doi: 10.1016/j.optlastec.2009.03.003
- Lin, X., Chang, P., Chen, G., Lin, J., Liu, R. & Yang, H. (2015). Effect of melting iron-based alloy temperature on carbon content observed in laser induced breakdown spectroscopy. *Plasma Science and Technology*, Vol 17, pp. 933-937. doi: 10.1088/1009-0630/17/11/08
- Liu, Y., Penczak, J. & Gordon, R. (2010). Nanosecond polarization-resolved laser-induced breakdown spectroscopy. *Optics Letters*, Vol 34, pp. 494-496. doi: 10.1364/OL.35.000112
- Lopez-Quintas, I., Pinon, V., Mateo, M.P. & Nicolas, G. (2012). Effect of surface topography in the generation of chemical maps by laser-induced plasma spectroscopy. *Applied Surface Science*. Vol 258, pp. 9432-9436. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.01.161
- Μαυρόπουλος, Α., Μπασιώτης, Ι., Φ. Ρουμπάνη - Καλαντζοπούλου, Φ. & Κομπίτσας, Μ. (1997). Μέθοδος ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού

- ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον, συνδυάζοντας τη φασματοσκοπία του επαγόμενου με laser φθορισμού με οπτικές ίνες, *1^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 29-31 Μαΐου 1997* (σσ. 263-268). Πάτρα.
- Martin, M., Martin, R., Allman, S., Brice D., Wymore, A. & Andre, N. (2015). Quantification of rare earth elements using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B, Vol 114*, pp. 65-73. doi: 10.1016/j.sab.2015.10.005
- Mateo, M., Cabalin, L. & Laserna, J. (2003). Automated line-focused laser ablation for mapping of inclusions in stainless steel. *Applied Spectroscopy, Vol 57*, 1461-1467.
- Mellouki, A., Kompitsas, M., Le Bras, G., Bassiotis, I., Mavropoulos, A. & Roubani - Kalantzopoulou, F. (1997). Laser Photolysis / Laser Induced Fluorescence study and kinetics of OH gas - phase reactions. *5^ο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Σεπτέμβριος 1997*, σσ. 134-141. Μόλυβος.
- Niessner, R., Panne, U. & Schroder, H. (1991). Fiberoptic sensor for the determination of PAHs with time resolved LIF. *Analytica Chimica Acta, Vol 255*, 231-243.
- Noda, M., Deguchi, Y., Iwasaki, S. & Yoshikawa, N. (2002). Detection of carbon content in a high-temperature and high-pressure environment using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B, Vol 57*, 701-709.
- Nunes, L., Silva, G., Trevizan, L., Junior D., Poppi, R. & Krug, F. (2009). Simultaneous optimization by neuro-genetic approach for analysis of plant materials by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, Vol 64*, pp. 565-572. doi: 10.1016/j.sab.2009.05.002
- Pasquini, C., Cortez, J., Silva, L. & Gonzaga, F. (2007). Laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol 18*, pp. 463-512. doi: 10.1590/S0103-50532007000300002
- Rasouli, M., Tavassoli, S., Mousavi, S. & Darbani, S. (2016). Measuring of naphthalene fluorescence emission in the water with nanosecond time delay laser induced fluorescence spectroscopy method. *Optik, Vol 127*, pp. 6218-6223. doi: 10.1016/j.ijleo.2016.04.081

- Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ. & Κομπίτσας, Μ. (1997). Φασματοσκοπία Laser και Εφαρμογές της στη Χημεία. *Αθήνα*: ΕΜΠ.
- Ρουμπάνη - Καλαντζοπούλου, Φ., Κομπίτσας, Μ., Μπασιώτης, Ι., Καλογήρου, Ε., Μαυρόπουλος, Α. & Σιώκος, Β. (1999). Ανίχνευση επιβλαβών πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων σε υδατικό περιβάλλον με laser. *6^ο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Σεπτέμβριος 1999*, σσ. 372-380. Σάμος.
- Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ., Μπασιώτης, Ι., Καλογήρου, Σ., Μαυρόπουλος, Α., Γιαννουδάκος, Α. & Κομπίτσας, Μ. (1999). Αποδόμηση χαλύβων με ακτινοβολία laser-Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός. *2^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 27-29 Μαΐου 1999*, Θεσσαλονίκη.
- Roubani - Kalantzopoulou, F., Kompitsas, M., Mavropoulos, A. & Bassiotis, I. (1997). Qualitative determination of organic pollutants in aquatic environment by laser induced fluorescence combined with optical fibers, *2nd GR-I International Conference On Laser Technologies, SPIE-The International Society for Optical Engineering, 1-4 June 1997* (pp. 266-270). Ancient Olympia.
- Roubani-Kalantzopoulou, F., Bassiotis, I., Diamantopoulou, A. & A. Giannoudakos, A. (2000). Effects of Experimental Parameters in Quantitative Analysis of Alloy Steels by Laser Induced Breakdown Spectroscopy', *1st International Conference in Laser Induced Plasma Spectroscopy, October 2000* (p. 50). Pisa.
- Russo, R., Mao, X., Gonzalez, J., Zorba, V. & Yoo, J. (2013). Laser ablation in analytical chemistry. *Analytical Chemistry, Vol 85*, 6162-6177.
- Sanghapi, H., Jain, J., Bolshakov, A., Lopano, C., McIntyre, D. & Russo, R. (2016). Determination of elemental composition of shale rocks by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, accepted. doi: 10.1016/j.sab.2016.05.011
- Sarkar, A., Karki, V., Aggarwal, S., Maurya, G., Kumar, R., Rai, A., Mao, X. & Russo, R. (2015). Evaluation of the prediction precision capability of partial least squares regression approach for analysis of high alloy steel by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, Vol 108*, pp. 8-14. doi: 10.1016/j.sab.2015.04.002

- Schade, W. & Bublitz, J. (1993). New laser-induced fluorescence trace analysis of Pollutants in water and soil. *Laser und Optoelektronik, Vol 25*, 41-48.
- Shah, M., Pulhani, A., Suri, B. & Gupta, G. (2013). Time-Resolved emission spectroscopic study of laser-induced steel plasmas. *Plasma Science and Technology, Vol 15*, pp. 546-551. doi: 10.1088/1009-0630/15/6/11
- Song, K., Lee, Y. & Sneddon, J. (2002). Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews, Vol 37*, pp. 89-117. doi: 10.1081/asr-120004896
- Τσέλιος, Κ. (1999). *Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός υδρογονανθράκων και παραγώγων πετρελαίου σε υδάτινους φορείς με laser* (Αδημοσίευτη Διπλωματική Εργασία). Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα.
- Tawfik, W. (2007). Study of the matrix effect on the plasma characterization of six Elements in aluminum alloys using LIBS with a portable echelle spectrometer. *Progress in Physics, Vol 2*, 42-49.
- Tsai, S., Chen, S., Chung, Y. & Tseng, P. (2006). Spatially resolved, laser-induced breakdown spectroscopy, development, and application for the analysis of Al and Si in nickel-based alloys. *Analytical Chemistry, Vol 78*, pp. 7432-7439. doi: 10.1021/ac060749d
- Tzortzakis, S., Anglos, D. & Gray, D. (2006). Ultraviolet laser filaments for remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis: Applications in cultural heritage monitoring. *Optics Letters, Vol 31*, 1139– 1141.
- Unnikrishnan, V., Mridul, K., Nayak., R., Alti, K., Kartha, V., Santhosh, C., Gupta, G. & Suri, B. (2012). Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative elemental analysis of materials. *Pramana, Vol 79*, 299-310. doi: 10.1007/s12043-012-0298-1
- Vrenegor, J., Noll, R. & Sturm, V. (2005). Investigation of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas of high-alloy steel for matrix and minor elements. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, Vol 60*, pp. 1083-1091. doi: 10.1016/j.sab.2005.05.027
- Washburn, K. (2015). Rapid geochemical and mineralogical characterization of shale by laser-induced breakdown spectroscopy. *Organic Geochemistry, Vol 83-84*, 114-117.
- Yao, S., Xu, J., Bai, K. & Lu, J. (2015). Improved measurement performance of inorganic elements in coal by laser-induced breakdown spectroscopy coupled

- with internal standardization. *Plasma Science and Technology*, Vol 17, pp. 938-943. doi: 10.1088/1009-0630/17/11/09
- Zhang, L., Dong, L., Dou, H., Yin, W. & Jia, S. (2008). Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of the organic oxygen content in anthracite coal under atmospheric conditions. *Applied Spectroscopy*, Vol 62, pp. 458-463. doi: 10.1366/000370208784046786
- Zhang, L., Hu, Z., Yin, W., Huang, D., Ma, W., Dong, L., Wu, H., Li, Z., Xiao, L. & Jia, S. (2012). Recent progress on laser-induced breakdown spectroscopy for the monitoring of coal quality and unburned carbon in fly ash. *Frontiers of Physics*, Vol 7, pp. 690-700. doi: 10.1007/s11467-012-0259-7
- Zhao, Y., Singha, S., Liu, Y. & Gordon, R. (2009). Polarization-resolved laser-induced breakdown spectroscopy. *Optics Letters*, Vol 34, pp. 494-496. doi: 10.1364/OL.34.000494
- Zorov, N., Gorbatenko, A., Labutin, T. & Popov, A. (2010). A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, Vol 65, pp. 642-657. doi: 10.1016/j.sab.2010.04.009

ΜΕΡΟΣ Β

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ

ΜΕΘΟΔΟΥΣ

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η ετερογένεια των επιφανειών παίζει βασικό ρόλο σε πολλά ενδιαφέροντα και σημαντικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την προσρόφηση αερίων σε στερεές επιφάνειες. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στο χαρακτηρισμό της φύσης και της ισχύος των αλληλεπιδράσεων αφενός μεταξύ προσροφητή-προσροφημένων μορίων και αφετέρου μεταξύ των ήδη προσροφημένων μορίων, που μπορεί να αποκαλύψει λεπτομέρειες για:

1. Το πού βρίσκονται τα μόρια στην ετερογενή επιφάνεια
2. Ποια είναι η φύση των επιφανειακά αναπτυσσόμενων χημικών δεσμών

Στα πλαίσια αυτά μελετώνται ενδελεχώς όλες οι φυσικοχημικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν την προσρόφηση και αναπτύσσονται διάφορες θεωρίες για την καλύτερη ερμηνεία του φαινομένου (Roubani-Kalantzopoulou, 2009).

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η θερμοδυναμική μελέτη των επιφανειών αρχίζει το έτος 1932. Η επίδραση της ετερογενούς επιφάνειας και των πλευρικών αλληλεπιδράσεων στα φαινόμενα προσρόφησης, καθώς επίσης και ο ρόλος των διαφορετικών κατανομών των ενεργών κέντρων μελετάται και αναλύεται από πολλούς επιστήμονες. Το 1949 ο Hill προτείνει μία απλή ομοιόμορφη κατανομή των ενεργειών για να περιγράψει την ετερογένεια της επιφάνειας και να καταλήξει σε μία αναλυτική έκφραση για την προσρόφηση ενός αερίου (Roubani-Kalantzopoulou, 2009).

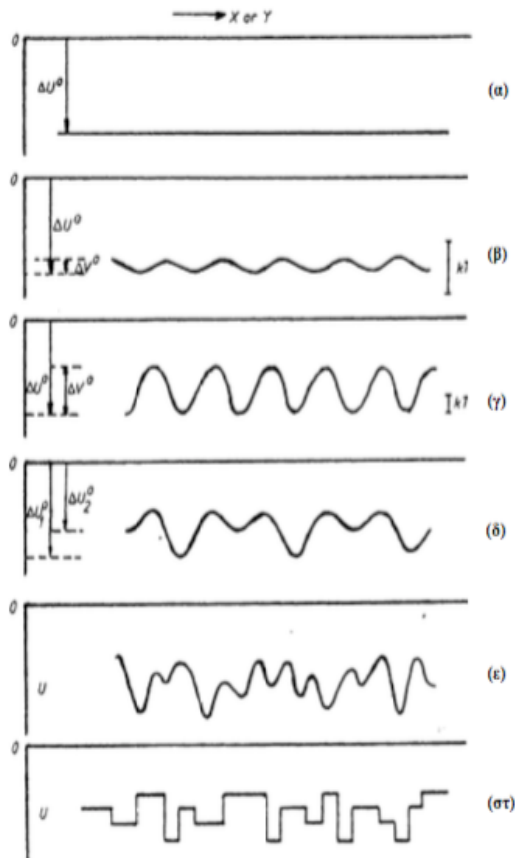
Από τότε μελετάται η φυσική προσρόφηση αερίων σε στερεά, δίνοντας έμφαση στην επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων σε συνθήκες χαμηλής κάλυψης επιφάνειας του στερεού (Steele, 1974). Το 1974 επίσης προτείνεται μία υπολογιστική μέθοδος για την εκτίμηση της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως σε ετερογενείς επιφάνειες από τους Rudzinski και Jaroniec. Αναπτύσσονται απλά και δυαδικά μοντέλα προσρόφησης αερίων για την περιγραφή της επιφανειακής ετερογένειας καθώς επίσης και για τις πλευρικές αλληλεπιδράσεις. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές προσεγγίζονται από τους Bragg-Williams. Το 1998 ο Ritter και οι συνεργάτες του μελετούν την επίδραση της επιφανειακής ετερογένειας και των ελκτικών πλευρικών αλληλεπιδράσεων με απλές ισοθέρμους αλλά και σε δυαδικά συστήματα. Οι ισόθερμες προσρόφησης και οι συναρτήσεις κατανομής της ενέργειας προσρόφησης σε ετερογενείς επιφάνειες, ώστε να μπορούν να χαρακτηρισθούν οι

ετερογενείς επιφάνειες με τον υπολογισμό της ενέργειας προσροφήσεως μέσω ογκομετρικών δεδομένων αποτελούν αντικείμενο έρευνας πάνω από δύο δεκαετίες (Roubani-Kalantzopoulou, 2009).

Οι Rudzinski και Everett (1992) παρουσιάζουν διάφορους χαρακτηριστικούς τύπους επιφάνειας κατά την προσρόφηση αερίου, όπου η ετερογένεια καθορίζεται από τη μορφή της δυναμικής συνάρτησης $U(x, y, z)$ (Σχήμα 1.1).

Η 'patch-wise' ετερογενής επιφάνεια εμφανίζεται στην περίπτωση των διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων, η κάθε μία εκ των οποίων αποτελεί μία ομοιογενή επιφάνεια. Έτσι παρουσιάζονται τα κέντρα προσροφήσεως που κατανέμονται πάνω στη στερεή επιφάνεια να αντιστοιχούν σε διαφορετικές τιμές ενεργειών προσροφήσεως. Η κατανομή αυτή είναι γνωστή ως 'τοπογραφία της επιφάνειας'. Η κατανομή της ενέργειας προσροφήσεως απεικονίζει την επιφανειακή ανομοιογένεια. Η μέτρησή της παρέχει τη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας των ενεργειών προσροφήσεως. Η μελέτη της επίδραση της κατανομής της επιφανειακής ενέργειας στη συμπεριφορά του συστήματος προσρόφησης έχει βρει μεγάλο ενδιαφέρον κυρίως κατά τις τελευταίες δεκαετίες (Roubani-Kalantzopoulou, 2004).

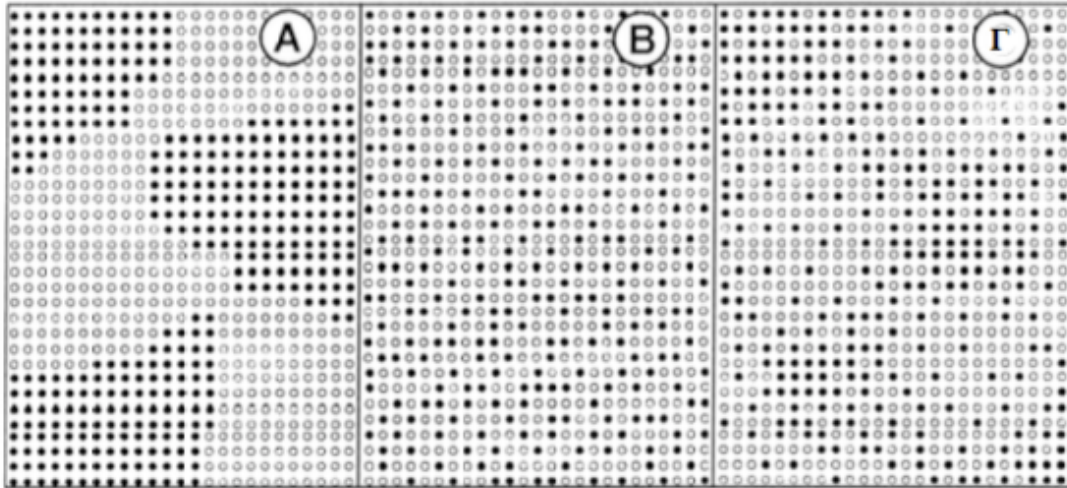
Η βασική παραδοχή των θεωρητικών μοντέλων που αναπτύχθηκαν κατά τα τελευταία χρόνια είναι ότι τα μόρια αλληλεπιδρούν μέσω ενός δυναμικού, που είναι συνάρτηση της διαμοριακής απόστασης, λαμβάνοντας υπόψη και τις αλληλεπιδράσεις απώθησης. Το μοντέλο Wand der Waals απλοποιεί την εύρεση λύσης, κάτω από συγκεκριμένες βέβαια συνθήκες. Στόχο και πάλι αποτελεί ο υπολογισμός της σχετικής ισόθερμου προσροφήσεως.



Σχήμα 1.1: Χαρακτηρισμός επιφάνειας (α) Τέλεια ομογενής επιφάνεια. (β) Περιοδικά ομογενής επιφάνεια. (γ) Ομογενής σημειακή επιφάνεια. (δ) Ετερογενής περιοδική επιφάνεια. (ε) Τυχαία ετερογενής επιφάνεια. (στ) Patch-wise ετερογενής επιφάνεια σε σχέση με την (α)

1.2 ΤΟΠΟΓΡΑΦΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Στις μελέτες προσρόφησης σε ετερογενείς επιφάνειες έχουν προταθεί τρία μοντέλα για την τοπογραφία των επιφανειών. Όταν λαμβάνονται υπόψη τόσο η κατανομή της ενέργειας προσροφήσεως, που υποδηλώνει την κατανομή των κέντρων προσροφήσεως με διαφορετικές ενέργειες πάνω στην επιφάνεια του στερεού, όσο επίσης και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων, εμφανίζονται τρεις τύποι προσρόφησης (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2: Διαγραμματική απεικόνιση της τοπογραφίας της επιφάνειας του προσροφητή. (Α) Τύπος επιφάνειας ‘patch-wise’. (Β) ‘Τυχαία’ επιφάνεια. (Γ) ‘Ενδιάμεση’ επιφάνεια. Δύο τύποι κέντρων προσρόφησης σημειώνονται με γεμάτους και άδειους κύκλους

- A. Τύπος ‘patch-wise’ Σχήμα 1.2(A)
- B. ‘Τυχαία κατανομή’ Σχήμα 1.2(B)
- Γ. ‘Ενδιάμεση κατάσταση’ Σχήμα 1.2 (Γ)

Ο τύπος ‘patch-wise’ πρωτοαναφέρθηκε από τους Ross και Olivier (1964). Στον τύπο αυτό τα κέντρα προσρόφησης με τις ίδιες ιδιότητες ομαδοποιούνται σε κηλίδες. Οι κηλίδες αυτές είναι αρκετά μεγάλες και χαρακτηρίζονται από διαφορετικές θερμοδυναμικές παραμέτρους προσρόφησης. Στην περίπτωση κρυστάλλων με λίγα κρυσταλλογραφικά επίπεδα, το μοντέλο αυτό εμφανίζεται ως το πλέον κατάλληλο.

Το ‘τυχαίο’ μοντέλο προτάθηκε από τον Hill και προϋποθέτει ότι τα κέντρα προσροφήσεως με διαφορετικές ενέργειες προσροφήσεως κατανέμονται στην επιφάνεια με τυχαίο τρόπο. Άμορφα υλικά αποτελούν τα αντιπροσωπευτικότερα παραδείγματα στερεών ενώσεων αυτού του τύπου. Αυτές είναι οι δύο οριακές περιπτώσεις. Οι επιφάνειες συνήθως χαρακτηρίζονται από ενδιάμεση τοπογραφία κατά τους Charnas και Leboda (Charnas and Leboda, 2000).

1.3 ΙΣΟΘΕΡΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ

Σκοπός των ερευνών στην προσρόφηση αερίων σε στερεά είναι η πρόταση θεωρητικής βάσης για κάποιες από τις εμπειρικές εξισώσεις. Αυτό προϋποθέτει ότι η επιφανειακή ετερογένεια μπορεί να περιγραφεί με συγκεκριμένο μαθηματικό τρόπο μέσω της κατανομής των ενεργειών προσρόφησης στα κέντρα προσρόφησης.

Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην εξαγωγή πληροφοριών από τη φύση της επιφανειακής ανομοιογένειας, όπως η διατύπωση της συνάρτησης κατανομής προσροφήσεως από τις μετρούμενες ισοθέρμους προσροφήσεως.

Υπάρχει πλήθος βιβλιογραφικών αναφορών που εξετάζουν την αριθμητική επίλυση ολοκληρωμάτων, όπου αναφέρονται διάφοροι τύποι εξισώσεων, που η κάθε μία προτείνεται μέσω διαφορετικών αλγορίθμων, λαμβάνοντας πάντα υπόψη τις ατέλειες των προηγούμενων προσεγγίσεων. Η βέλτιστη προσέγγιση για την επίλυση της γραμμικής ολοκληρωτικής εξίσωσης του Fredholm (εξ. 1) δεν έχει επιτευχθεί ακόμη.

$$\int K(x, y)f(y)dy = g(x) \quad (1)$$

Απαιτούνται νέες προσπάθειες για να βελτιωθούν οι μέθοδοι ανάλυσης εν προκειμένω. Καταρχήν η νέα προτεινόμενη μέθοδος πρέπει να είναι πιο γρήγορη και θα πρέπει να επιτυγχάνει την ίδια τουλάχιστον ακρίβεια με την προηγούμενη. Στη συνέχεια πρέπει να αποκλείονται μη ρεαλιστικές τιμές της άγνωστης και εξεταζόμενης συνάρτησης, όπως π.χ. αυτές που αντιστοιχούν σε ισχυρές ταλαντώσεις καθώς και μία αρνητική τιμή στη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας. Περαιτέρω, το προτεινόμενο αλγοριθμικό λογισμικό πρέπει να είναι απλό, σύντομο και εύκολο στη χρήση για τους επιστήμονες (Gauden et al., 2003).

Η ανάλυση των δεδομένων φυσικής προσρόφησης αποτελεί μία τυπική μέθοδο εκτίμησης της ενεργειακής και δομικής ετερογένειας των στερεών προσροφητών. Η θεωρητική περιγραφή της προσρόφησης στα ετερογενή στερεά συνήθως βασίζεται στη μελέτη της προσρόφησης σε ανεξάρτητα σημεία ομογενούς ρόφησης και/ή σε πόρους με το ίδιο πλάτος. Υπάρχει σημαντική πρόοδος τα τελευταία χρόνια στην ανάλυση τέτοιων μεγεθών, λόγω της εμφάνισης προχωρημένων μεθόδων αριθμητικής ανάλυσης για τη λύση της γραμμικής ολοκληρωτικής εξίσωσης Fredholm. Έχουν προταθεί πολλοί αλγόριθμοι για την επίλυση της παραπάνω εξίσωσης (Roubani-Kalantzopoulou, 2004).

1.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ ΜΕ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Η μη γραμμική μη-ιδεατή χρωματογραφία αερίου-στερεού παρέχει σημαντική προσφορά στη μελέτη θερμοδυναμικών παραμέτρων προσρόφησης και ισοθερμών

προσρόφησης με πολύ μικρή κάλυψη του στερεού, σε περιοχές συγκεντρώσεων πολύ σημαντικές για το χαρακτηρισμό της δομής της στερεάς επιφάνειας.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετές δυναμικές μετρήσεις μέσω της κλασικής αεριο-χρωματογραφίας προσρόφησης που έχουν συμβάλει αποτελεσματικά στη μελέτη των φαινομένων προσρόφησης (Roubani-Kalantzopoulou, 2004).

Μέχρι το 1976 οι ισόθερμοι προσρόφησης στην αεριο-χρωματογραφία υπολογίζονταν με τη χρήση της τεχνικής της χρωματογραφίας μετώπου (frontal analysis) και της χρωματογραφίας έκλουσης (elution). Στη συνέχεια, η βηματική και παλμική μέθοδος συνδέθηκαν με τη χρωματογραφία μετώπου και τη χρωματογραφία έκλουσης. Διεξήχθησαν συμβατικές αεριο-χρωματογραφικές μετρήσεις των χρόνων συγκράτησης, χρησιμοποιώντας ως φέρον αέριο ένα μίγμα από αδρανές αέριο και τους ατμούς του υπό εξέταση υλικού. Η συγκέντρωση των ατμών παραμένει τότε σταθερή κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και ρυθμίζεται το πείραμα ώστε να σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή. Αυτό ονομάζεται βήμα (step). Στη συνέχεια εισάγονται πολύ μικροί παλμοί αερίου (ή γίνονται διαταραχές) και μετρούνται οι χρόνοι συγκράτησής τους. Η σχέση του χρόνου συγκράτησης των παλμών του αερίου ή των διαταραχών με την ισόθερμο έχει διερευνηθεί λεπτομερώς. Η μέθοδος δεν δίνει απευθείας μία ανεξάρτητη πειραματική ισόθερμο. Παρόλα αυτά, ένα σημαντικό πλεονέκτημα προσδιορισμού της ισόθερμου προσρόφησης με μία χρωματογραφική μέθοδο είναι η ακρίβεια που παρέχει στον υπολογισμό της κλίσης της ισόθερμου προσρόφησης και η δυνατότητά της να προσδιορίζει την κλίση για ολόκληρη την περιοχή της επιφάνειας κάλυψης. Στοιχείο πολύ σημαντικό για την προσομοίωση της συμπεριφοράς προσρόφησης.

Η κατανομή της ενέργειας προσρόφησης στις ετερογενείς επιφάνειες έχει προσδιοριστεί μέσω των μη γραμμικών ζωνών από την Ανάστροφη Χρωματογραφία. Το γενικό πρόβλημα των λαμβανόμενων συναρτήσεων κατανομής από δεδομένα ισόθερμων προσρόφησης όμως παραμένει ανοικτό. Το βασικό εμπόδιο οφείλεται στην αδυναμία επίλυσης της γραμμικής εξίσωσης του ολοκληρώματος του Fredholm:

$$Q(p) = \int_{\min \varepsilon}^{\varepsilon^{max}} \theta(\varepsilon p) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2)$$

όπου,

$Q(p)$, είναι η πειραματικά ευρισκόμενη γενική ισόθερμος προσρόφησης ως συνάρτηση της μερικής πίεσης της ουσίας, p

$\theta(\varepsilon p)$, είναι το τοπικό μοντέλο της προσρόφησης για κάθε σημείο προσρόφησης με ενέργεια, ε

$f(\varepsilon)$, είναι η εξεταζόμενη συνάρτηση κατανομής

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι όγκοι συγκράτησης για την επιτάχυνση της έρευνας, ώστε να ληφθεί η ισόθερμος προσρόφησης. Οι Stanley και Guiochon (1995) ασχολούνται με την εκτίμηση της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως από μη γραμμικά χρωματογραφικά δεδομένα, τόσο από θεωρητική όσο και από πειραματική άποψη. Τα πειραματικά δεδομένα προέρχονται από δεδομένα δειγμάτων διοξειδίου του πυριτίου. Τα εξεταζόμενα θεωρητικά μοντέλα ανήκουν στους Langmuir, Jovanovic, Fowler-Guggenheim, όπου υπάρχει και τυχαία όσο και patch-wise κατανομή, όπως και οι τοπικές ισόθερμοι των Brunnauer-Emmett-Teller.

Ο Guiochon τροποποιεί το μοντέλο ισοθέμων των Jovanovic-Freundlich για την περιγραφή της ισορροπίας προσρόφησης με ένα συστατικό πάνω σε ετερογενείς επιφάνειες. Η προτεινόμενη εξίσωση μεταπίπτει στην εξίσωση του Jovanovic όταν η επιφάνεια θεωρηθεί ομογενής. Σε χαμηλές πιέσεις, η εξίσωση μεταπίπτει στην ισόθερμο του Freundlich, σε μεγάλες όμως πιέσεις επιτυγχάνεται η μονομοριακή κάλυψη. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο νέο μοντέλο εμφανίζεται καλύτερη σε σχέση με τις συγκρινόμενες προσαρμογές των χρησιμοποιούμενων κλασσικών ισόθεμων για τις ετερογενείς επιφάνειες. Η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως που αντιστοιχεί στο μοντέλο του Langmuir για τοπική προσρόφηση βασίζεται στη μέθοδο Sips.

Οι Bakaev et al. (2000) χρησιμοποιούν τη μέθοδο της ανάστροφης χρωματογραφίας, IGC για τη μελέτη της ετερογένειας των E – οπτικών ιών μέσω μετρήσεων προσρόφησης.

Πρόσφατα, μία νέα χρωματογραφική μέθοδος αναπτύχθηκε, αυτή της αναστρεφόμενης ροής, RF-IGC, που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της ισορροπίας προσρόφησης-εκρόφησης σε διάφορα ετερογενή συστήματα αερίου/στερεού (Kalogirou et al, 2002), και η οποία δίνει ακριβείς τιμές για πολλές τιμές φυσικοχημικών σταθερών και παραμέτρων, στις οποίες περιλαμβάνονται και οι ισόθερμοι προσροφήσεως.

Ο Adamson υποστηρίζει ότι από τις ήδη γνωστές απλές πειραματικές (μη τοπικές) ισόθερμους, μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την τοπολογία των κέντρων προσροφήσεως, με σύγκριση των γραφικών παραστάσεων των κατανομών ενέργειας, τόσο για μικρά όσο και για μεγάλα μόρια, στην ίδια ετερογενή επιφάνεια (Adamson, 1996). Θεωρείται ότι τα μικρά μόρια εμφανίζουν δύο κορυφές προσροφήσεως υπό μορφή κηλίδων ή σημειακά. Για τα μεγάλα μόρια προβλέπεται μία κορυφή στα σημειακά είδη και δύο στις κηλίδες. Μέσα από τις προσροφήσεις αζώτου (N_2) και βουτανίου (C_4H_{10}) σε οξειδίο του τιτανίου (TiO_2), καταλήγει σε σημειακή κατανομή των κέντρων, που εμφανίζουν ανά μία κορυφή για τα δύο είδη των μορίων.

Οι Bakaev και Steele (1992) αναφέρουν τρία είδη ενεργών κέντρων προσροφήσεως κατά την υπολογιστική μελέτη της επίδρασης αργού (Ar) σε TiO_2 . Σύμφωνα με την ανάλυσή τους η κορυφή με τις μεγαλύτερες τιμές ενέργειας προσροφήσεως αντιστοιχεί σε προσρόφηση στο ελάχιστο δυναμικό προσροφήσεως. Η δεύτερη κορυφή με τις μικρότερες ενέργειες δεν οφείλεται σε κέντρα της ελεύθερης επιφάνειας, αλλά σε σημεία «σέλλας» της δυναμικής ενέργειας, που περιβάλλονται από άλλα μόρια και τα οποία προσφέρουν υποστήριξη σε νέα μόρια. Οι νέες αυτές περιοχές, όπου η ολική ενέργεια ενός προσροφημένου μορίου γίνεται ελάχιστη, θεωρούνται ως «νέα κέντρα προσροφήσεως». Η τρίτη κορυφή με ακόμη μικρότερες τιμές ενέργειας προσροφήσεως αντιστοιχεί σε μόρια πολύ χαλαρά συνδεδεμένα με την επιφάνεια, σε ένα δεύτερο στρώμα. Προκύπτει ως εκ τούτου ότι το πρώτο στρώμα δεν είναι ομαλό, αλλά αποτελείται από μόρια τοποθετημένα σε διαφορετικές αποστάσεις από την επιφάνεια. Η έναρξη ανάπτυξης της προσρόφησης στο δεύτερο στρώμα τίθεται όταν το πρώτο στρώμα είναι σχεδόν πλήρως συμπληρωμένο. Η επιφάνεια του μονοστρώματος, που είναι ήδη συμπληρωμένη, χρησιμοποιείται ως βάση προσρόφησης για το δεύτερο στρώμα, που το φέρνει σε αντίθεση με το πρότυπο BET. Στην προσέγγιση των Bakaev και Steele λαμβάνονται υπόψη και οι πλευρικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων.

Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα διεθνώς, που να αναφέρονται στις τοπικές ισοθέρμους, στις πραγματικές τιμές των τοπικών ενεργειών προσροφήσεως, των αντίστοιχων μέγιστων τοπικών μονοστρωματικών συγκεντρώσεων και στη συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, εκτός από εκείνα που έχουν εξαχθεί με τη μέθοδο της αεριο-χρωματογραφίας αναστρεφόμενης ροής, RF-IGC (Katsanos, et al. 1999).

Ο χρόνος στην time-resolved ανάλυση της μεθόδου RF-IGC είναι μία ψευδο-μεταβλητή. Το φαινόμενο της επίδρασης του αερίου δεν εξελίσσεται ταυτόχρονα σε όλη την επιφάνεια του στερεού, αλλά ομάδες κέντρων ενεργοποιούνται σε διαφορετικούς χρόνους. Η μέγιστη τιμή της ενέργειας προσροφήσεως αντιστοιχεί στα κέντρα της επιφάνειας του στερεού, που είναι ενεργά τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή.

Η σειρά που ακολουθείται είναι μέσα από την εκτέλεση πειραμάτων σε κατάλληλη πειραματική διάταξη του εργαστηρίου, λαμβάνονται δεδομένα, που στη συνέχεια εισάγονται σε κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο. Κατά την εκτέλεση του τελευταίου προσδιορίζονται κινητικά μεγέθη (ταχύτητα εναπόθεσης, πιθανότητα αντίδρασης συντελεστής ρόφησης-εκρόφησης, συντελεστής επιφανειακής χημικής αντίδρασης) και ενεργειακά μεγέθη (τοπική ενέργεια προσροφήσεως, τοπική μέγιστη μονοστρωματική συγκέντρωση, τοπική ισόθερμος και συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως σε σχέση με το χρόνο).

2. ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ RF-IGC

Η αλληλεπίδραση των υλικών με την ατμόσφαιρα μελετάται ενδελεχώς τα τελευταία χρόνια. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη μελέτη της επίδρασης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στα ιστορικά μνημεία και στα έργα τέχνης, που έχουν ως στόχο την προστασία της παγκόσμιας πολιτιστικής κληρονομιάς.

Πέρα από την επίδραση ενός αέριου ρύπου σε υλικά, εξετάζεται και η επίδραση της ρύπανσης από την παρουσία και ενός δεύτερου ρυπαντή και την ύπαρξη συνέργειας μεταξύ των δύο.

Η φυσικοχημική μελέτη της επίδρασης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στα διάφορα υλικά γίνεται, συνήθως, με προσομοίωση των ατμοσφαιρικών δράσεων, φυσικών και χημικών, στην επιφάνεια του υλικού και επιλογή μίας πειραματικής μεθόδου, κατάλληλης για τον προσδιορισμό συντελεστών ρυθμού, π.χ., της σταθεράς ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης και σταθερών ισορροπίας, κατά προτίμηση μιας ισόθερμου προσρόφησης.

Η μέθοδος της Αεριοχρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής [Reversed Flow – Inverse Gas Chromatography] είναι μία μορφή της Ανάστροφης Αεριοχρωματογραφίας (Inverse Gas Chromatography, IGC). Χρησιμοποιείται για τη μελέτη των ιδιοτήτων της στερεής επιφάνειας, περιγράφοντας φαινόμενα προσρόφησης, εκρόφησης, επιφανειακής χημικής αντίδρασης. Προσδιορίζονται κινητικοί αλλά και ενεργειακοί τελεστές για πολλές ομογενείς ή ετερογενείς αντιδράσεις. Η μέθοδος αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη όλων των φαινομένων διάβρωσης μέσα από απλά πειράματα χρωματογραφίας, εστιάζοντας στην επίδραση των αέριων ρυπαντών, οργανικών ή / και ανόργανων, σε πλήθος στερεών, όπως μάρμαρα, πιγμέντα έργων τέχνης, κ.τ.λ.

Ο πρωτοπόρος της μεθόδου, αείμνηστος, Καθηγητής κ. Ν. Κατσάνος σε μία μονογραφία του παρουσιάζει αναλυτικά τη μέθοδο (βραβείο Ακαδημίας Αθηνών 1980) και την τεχνική της Αεριοχρωματογραφίας αναστρεφόμενης ροής, RF-IGC ή RF-GC (Katsanos, 1998). Επίσης, ο ίδιος Καθηγητής μαζί με την Καθηγήτρια ΕΜΠ κα Φ. Ρουμπάνη - Καλαντζοπούλου (μετά από επιτυχή πολυετή συνεργασία) εκλήθησαν από τον editor του περιοδικού *Advances in Chromatography* (Marcel

Dekker Inc.) Καθηγητή Eli Grushka, του University of Jerusalem, να συγγράψουν άρθρο ανασκόπησης με τίτλο «Advances in physico-chemical measurements using Inverse Gas Chromatography» (Katsanos & Roubani-Kalantzopoulou, 2000).

Προσεκλήθησαν επίσης από διεθνή περιοδικά μεγάλου συντελεστή απήχησης να συγγράψουν άρθρα ανασκοπήσεως σε ειδικά ερευνητικά θέματα που αφορούν σε φυσικοχημικές εφαρμογές της αεριοχρωματογραφίας, π.χ. από τον Editor του Journal of Chromatography A (Elsevier) Καθηγητή κ. C.F.Poole (ο οποίος εξέδωσε εντός του 2003 ένα νέο βιβλίο Χρωματογραφίας 900 σελίδων και το οποίο δέχθηκε επαινετικές κριτικές από άλλους καθηγητές στην Αμερική) να συμβάλλουν στην έκδοση ενός ειδικού τόμου αφιερωμένου στον προσδιορισμό φυσικοχημικών ιδιοτήτων με χρωματογραφία και ηλεκτροφόρηση (Poole, 2003). Τα θέματα που η κα Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου εκλήθη να αναπτύξει ήταν : “Determination of isotherms by gas-solid chromatography/ applications”, (Roubani-Kalantzopoulou, 2004) και “ Time-resolved chromatographic analysis and mechanisms in adsorption and catalysis”, (Roubani-Kalantzopoulou, 2009).

Επίσης, ο Dr E. Papirer, από το CNRS France έχει συμπεριλάβει την μέθοδο RF-IGC στο βιβλίο του: Powders and Fibers, Interfacial Science and Applications που εκδόθηκε από τον εκδοτικό οίκο CRC Press, με συγγραφείς τους E. Brendle, H. Balard, M. Nardin and E. Papirer, CNRS France, στο οποίο η κα Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου εκλήθη (Brendle & Papirer, 2007) ως συνεργάτης και κριτικός αναγνώστης του κεφαλαίου: Surface Properties Characterization by IGC – Applications. Έκτοτε η μέθοδος συνεχίζεται να εφαρμόζεται στην Ελλάδα και το εξωτερικό.

Η RF-IGC δίνει έμφαση στις ιδιότητες της σταθερής φάσης, και στο σημείο αυτό διαφέρει από τις κλασσικές χρωματογραφικές μεθόδους. Δίνει πληροφορίες για τη φύση του επιφανειακού υλικού και για τη συμπεριφορά του σε διάφορα περιβάλλοντα. Η μέθοδος αρχικά αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό κινητικών παραμέτρων (Kalantzopoulos et al., 1998). Οι τελευταίες προσφέρουν σημαντικό εύρος πληροφοριών για τα εξεταζόμενα συστήματα, σε πλήθος επιστημόνων, όπως χημικούς, μηχανικούς και μηχανικούς περιβάλλοντος, μέσα από μία σχετικά απλή αεριοχρωματογραφική διάταξη.

Όσον αφορά στην κλασσική ανάστροφη χρωματογραφία (Inverse gas-solid chromatography), αυτή έχει περίπου τους ίδιους στόχους με την RF-IGC, αλλά είναι μία κλασσική χρωματογραφική μέθοδος, παρουσιάζοντας διάφορα ασθενή σημεία.

Δεν λαμβάνει π.χ. υπόψη την επίδραση της ρόφησης, ούτε τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας που λαμβάνουν χώρα. Το πειραματικό αποτέλεσμα τέλος εξαρτάται από τη ροή του φέροντος αερίου.

Η RF-IGC, εν αντιθέσει με την IGC, λαμβάνει υπόψη τη ρόφηση, το επίπεδο ρόφησης, τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, καθώς επίσης το πειραματικό αποτέλεσμα της πρώτης δεν εξαρτάται από το φέρον αέριο.

Χρησιμοποιώντας κατάλληλα υπολογιστικά προγράμματα (Karagiorgos & Roubani-Kalantzopoulou, 1998, Katsanos & Kalantzopoulou, 1995, Καλογήρου, 2001) μελετώνται τα φαινόμενα προσρόφησης-εκρόφησης κατά την επίδραση πολλών αερίων σε πολλά στερεά με την RF-IGC, **χωρίς να προϋποτίθεται η αποδοχή κάποιας εξίσωσης ισοθέρμου προσρόφησης**. Αυτό είναι ένα επί πλέον πλεονέκτημα της μεθόδου καθότι η ισόθερμος προσδιορίζεται πειραματικά.

Επειδή δεν έχει ξεκαθαριστεί ακόμη επακριβώς στις μελέτες που αναφέρονται στην προσρόφηση εάν τα ενεργά κέντρα είναι διεσπαρμένα ως κηλίδες της αυτής ενέργειας η κάθε μία ή η κατανομή των ενεργών κέντρων είναι σημειακή και τυχαία και δεν έχουν μελετηθεί διεξοδικά οι πλευρικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων, όπως επίσης και η εξάρτηση της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως από τις αλληλεπιδράσεις αυτές, η μέθοδος RF-IGC προσπαθεί να δώσει απαντήσεις στα διάφορα ερωτήματα που απασχολούν τη Φυσικοχημεία επιφανειών και σχετίζονται με τα είδη των κέντρων προσροφήσεως. Η RF-IGC αποδεικνύεται ακριβής και αποτελεσματική στη μελέτη φυσικοχημικών ιδιοτήτων για διαφορετικά είδη προσροφητών, μέσω των ισοθέμων προσρόφησης και των σχετικών ενεργειακών προσδιορισμών (Roubani-Kalantzopoulou, 2004). Έχει επίσης καλή μαθηματική θεμελίωση και φυσικοχημική τεκμηρίωση.

2.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΘΕΜΕΛΙΩΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ RF-IGC

Το μοντέλο της στερεάς κλίνης σωματιδίων που στη συνέχεια έχει επιλεγεί μεταξύ πολλών άλλων και που προτείνεται είναι προτιμότερο, διότι είναι το απλούστερο για πειράματα σε στερεά κλίνη και δεν απαιτεί *a priori* γραμμικές ή μη γραμμικές ισοθέμους ρόφησης. Η προτεινόμενη τοπική (σε σχέση με το χρόνο) ισόθερμος ρόφησης είναι η εξής:

$$c_s^* = \frac{n_s}{a_s} \delta(y - L_2) + \frac{a_y}{a_s} k_1 \int_0^t c_y(\tau) d\tau \quad (3)$$

όπου:

c_s^* = η τοπική (σε σχέση με το χρόνο) συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας, βασισμένη στη μικροσκοπική αντιστρεψιμότητα (mol/g)

n_s = η αρχική ποσότητα προσροφημένου αερίου A (mol) στην ισορροπία

a_s = η ποσότητα του στερεού προσροφητή ή καταλύτη ανά μονάδα μήκους της κλίνης της στήλης (g/cm) (βλ. Σχ. 4.1)

y = η συντεταγμένη μήκους κατά μήκος του τμήματος L_2 (cm) (Σχ. 4.1)

c_y = η συγκέντρωση του αερίου στο τμήμα y (mol/cm³) (Σχ. 4.1)

a_y = η οριζόντια διατομή του κενού χώρου στο τμήμα y (cm²) (Σχ. 4.1)

$\delta(y - L_2)$ = η συνάρτηση δέλτα του Dirac, η οποία περιγράφει τις αρχικές συνθήκες στην κλίνη όταν εισήχθη το αντιδρών σαν στιγμιαίος παλμός στο σημείο $y = L_2$ η ουσία (cm⁻¹)

k_1 = η τοπική παράμετρος της ρόφησης, η οποία εκφράζει την τοπική πειραματική ισόθερμο του αερίου A στην επιφάνεια του στερεού και η οποία μεταβάλλεται με το χρόνο (s⁻¹)

τ = ψευδο- μεταβλητή για το χρόνο (s)

Στην αέρια φάση αναφέρονται δύο εξισώσεις για τα ισοζύγια μάζας του αερίου A, μία στο τμήμα y και μία στο τμήμα z της στήλης διάχυσης (Σχ. 4.1). Η εξίσωση του ισοζυγίου μάζας στο πληρωμένο με υλικό τμήμα y είναι:

$$\frac{\partial c_y}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c_y}{\partial y^2} - k_{-1} \frac{a_s}{a_y} (c_s^* - c_s) \quad (4)$$

όπου

D_2 = ο συντελεστής διάχυσης του αερίου A στο τμήμα L_2 (cm²/s)

k_{-1} = η σταθερά του ρυθμού εκρόφησης από το στερεό (s⁻¹)

c_s = η συγκέντρωση του A που προσροφάται στο στερεό σε χρόνο t (mol/g)

Το ισοζύγιο μάζας του A στο τμήμα z (Σχ. 4.1) είναι:

$$\frac{\partial c_z}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_z}{\partial z^2} \quad (5)$$

όπου:

$z = \eta$ συντεταγμένη μήκους κατά μήκος του L_1 (cm)

$c_z = \eta$ συγκέντρωση του αερίου A στο z (mol/cm³)

$D_1 = \eta$ συντελεστής διάχυσης του A στο L_1 (cm²/s)

Ο ρυθμός της μεταβολής της συγκέντρωσης c_s της προσροφημένης ουσίας περιγράφεται από τη σχέση:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_{-1}(c_s^* - c_s) - k_2 c_s \quad (6)$$

Όπου k_2 (s⁻¹) είναι ο συντελεστής ρυθμού της πιθανής πρώτης τάξης ή ψευδο-πρώτης τάξης επιφανειακής αντίδρασης του προσροφημένου αντιδρώντος A.

Οι αρχικές συνθήκες είναι:

$$c_y(0, y) = \frac{n_A}{a_y} \delta(y - L_2) \quad \text{και} \quad c_s(0, y) = 0 \quad (7)$$

Όπου n_A είναι η ποσότητα (mol) της ουσίας A, που εισήχθη σαν στιγμιαίος παλμός στο σημείο $y = L_2$.

Το σύστημα των μερικών διαφορικών εξισώσεων (4) - (6) επιλύεται με διπλούς μετασχηματισμούς Laplace όλων των όρων ως προς το χρόνο και το μήκος, υπό τις αρχικές συνθήκες (7) και $c_z(0, z) = 0$, με την εξίσωση της ισοθέρμου (3), και εξαρτάται η επίλυση από τις οριακές συνθήκες στα σημεία L_2/L_1 και $x = l'$ (βλ. Σχ. 4.1). Μέσω κατάλληλων προσεγγίσεων το αποτέλεσμα είναι:

$$H^{1/M} = gc(l', t) = \sum_{i=1}^4 A_i \exp(B_i t) \quad (8)$$

το M είναι ο παράγοντας απόκρισης του ανιχνευτή και g είναι η σταθερά αναλογίας.

Η φυσική σημασία των εκθετικών συντελεστών του χρόνου B_1, B_2, B_3 και B_4 είναι η εξής:

$$a_2(1+V_1) + k_{-1} + k_2 = -(B_1 + B_2 + B_3 + B_4) = X \quad (9)$$

$$a_2(1+V_1)(k_{-1} + k_2) + a_1 a_2 + k_1 k_{-1} = B_1 B_2 + B_1 B_3 + B_1 B_4 + B_2 B_3 + B_2 B_4 + B_3 B_4 = Y \quad (10)$$

$$a_1 a_2 (k_{-1} + k_2) + a_2 V_1 k_1 k_{-1} + k_1 k_{-1} k_2 = -(B_1 B_2 B_3 + B_1 B_2 B_4 + B_1 B_3 B_4 + B_2 B_3 B_4) = Z \quad (11)$$

$$a_2 V_1 k_1 k_{-1} k_2 = B_1 B_2 B_3 B_4 = W \quad (12)$$

Όπου:

$$a_1 = \frac{2D_1}{L_1^2} \quad \text{και} \quad a_2 = \frac{2D_2}{L_2^2} \quad (13)$$

$$V_1 = \frac{2V_{G2}(\text{empty})\varepsilon}{V_{G1}} + \frac{L_2^2}{L_1^2} \quad (14)$$

όπου τα V_{G1} και V_{G2} είναι οι όγκοι των κενών τμημάτων L_1 και L_2 αντίστοιχα (Σχ. 4.1) και το ε είναι το εξωτερικό πορώδες της στερεάς κλίνης. Για να εξασφαλιστεί ο υπολογισμός των συντελεστών διάχυσης μόνο από την εξίσωση (13), χρησιμοποιείται η προσέγγιση σταθερής κατάστασης για το c_s στην εξίσωση (6), $dc_s / dt = 0$, και προκύπτει:

$$k_{-1}(c_s^* - c_s) - k_2 c_s = 0 \quad (15)$$

Χρησιμοποιώντας αυτήν την εξίσωση στην θέση της εξίσωσης (6), η εξίσωση

$$H^{1/M} = gc(l', t) = \sum_{i=5}^7 A_i \exp(B_i t) \quad (16)$$

δίνει αποτέλεσμα με τρεις εκθετικές συναρτήσεις αντί τεσσάρων που προκύπτουν από την εξίσωση (8). Οι συντελεστές B_5 , B_6 , και B_7 , έχουν το ακόλουθο περιεχόμενο:

$$a_2(1 + V_1) = -(B_5 + B_6 + B_7) = X_1 \quad (17)$$

$$a_1 a_2 + \frac{k_1 k_{-1} k_2}{k_{-1} + k_2} = B_5 B_6 + B_5 B_7 + B_6 B_7 = Y_1 \quad (18)$$

$$\frac{a_2 V_1 k_1 k_{-1} k_2}{k_{-1} + k_2} = -(B_5 B_6 B_7) = Z_1 \quad (19)$$

2.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ ΜΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΛΙΝΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Ο υπολογισμός των τριών βασικών φυσικοχημικών παραμέτρων k_1 , k_{-1} , και k_2 , μπορεί να γίνει χωρίς τη χρήση των D_1 , και D_2 , χρησιμοποιώντας τις επτά βοηθητικές παραμέτρους X , Y , Z , W , και X_1 , Y_1 , Z_1 , όπως ορίζονται από τις εξισώσεις (9)-(11) και τις εξισώσεις (17)-(19), αντίστοιχα. Το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή σε GW-BASIC δίνει κατευθείαν τα k_1 , k_{-1} , και k_2 .

Με βάση αυτές τις παραμέτρους, υπολογίζονται η ταχύτητα εναπόθεσης V_d του αερίου Α στην επιφάνεια του στερεού και η πιθανότητα αντίδρασης γ από τις σχέσεις:

$$V_d = \frac{k_1 V_{G2}(\text{empty}) \varepsilon}{A_s} \frac{k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (20)$$

$$\frac{1}{\gamma} = \left(\frac{RT}{2\pi M_B} \right)^{1/2} \frac{1}{V_d} + \frac{1}{2} \quad (21)$$

όπου το A_s είναι η συνολική επιφάνεια του στερεού (cm^2), το R είναι η σταθερά των τελείων αερίων, το T είναι η απόλυτη θερμοκρασία και M_B είναι η γραμμομοριακή μάζα του αερίου Α. Το πρόγραμμα υπολογίζει αυτές τις δύο επιπρόσθετες παραμέτρους, V_d και γ , εφ' όσον παρέχονται στο αρχείο εισόδου τα T , α_s , SSA (ειδική επιφάνεια), και M_B .

Οι δύο παράμετροι V_d και γ είναι ανεξάρτητες της μοριακής διάχυσης, και συσχετίζονται μόνον με την τοπική ισόθερμο ρόφησης (k_1), τη σταθερά του ρυθμού εκρόφησης (k_{-1}) και τη σταθερά του ρυθμού επιφανειακής αντίδρασης (k_2), όπως προκύπτει από τον ορισμό του V_d στην εξίσωση (20) και τη σχέση του με το γ (εξίσωση 21).

Ο υπολογισμός των ισοθέμων μέσω των ακόλουθων εξισώσεων είναι καλύτερος σε σχέση με παλαιότερους υπολογισμούς αφού βασίζεται στην εξίσωση (8)

$$\frac{\partial c_s^*}{\partial c_g} = k_1 \frac{a_y \sum_{i=1}^4 A_i \exp(B_i t)}{a_s \sum_{i=1}^4 A_i B_i \exp(B_i t)} \quad (22)$$

$$c_s^* = \frac{k_1 a_y}{g a_s} \sum_{i=1}^4 \frac{A_i [\exp(B_i t) - 1]}{B_i} \quad (23)$$

$$c_g = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^4 A_i \exp(B_i t) \quad (24)$$

όπου c_g είναι η συγκέντρωση του αέριου ρύπου (mol/cm^3), A_i και B_i είναι οι προεκθετικοί παράγοντες και οι εκθετικοί συντελεστές, αντίστοιχα, της εξίσωσης (8), και g [$\text{cm}/(\text{mol}/\text{cm}^3)$] είναι η σταθερά αναλογίας στη σχέση, που συνδέει το ύψος των κορυφών H (cm) και τη συγκέντρωση του αέριου A, c_g (mol/cm^3). Η διαφορική ισόθερμος $\partial c_s^* / \partial c_g$, όσο και η c_s^* , μαζί με τις αντίστοιχες τιμές του c_g μπορούν να υπολογιστούν θέτοντας το t στις εξισώσεις (22)-(24) σαν ψευδο-μεταβλητή (dummy variable).

2.4 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΜΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΛΙΝΗ ΩΜΑΤΙΔΙΩΝ, ΥΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΙ ΟΜΟΓΕΝΟΥΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Στη θεωρητική ανάλυση που έχει αναφερθεί στην περίπτωση ύπαρξης δύο αέριων ρύπων A και B, που εισάγονται είτε στιγμιαία είτε μέσα σε ένα σύντομο χρονικό διάστημα λίγων δευτερολέπτων στο σημείο $y = L_2$ της διάταξης του Σχ. 4.1 θεωρήθηκε ότι λαμβάνει χώρα μία ομογενής αντίδραση αέριας φάσης $A + B \rightarrow$ προϊόντα, με σταθερά ρυθμού πρώτης τάξης σε σχέση με τα A, k_{app} .

Υπό τις ίδιες αρχικές και οριακές συνθήκες, προσθέτοντας τον όρο $-k_{app}c_y$ στο δεξί μέλος της εξίσωσης (4) και τον όρο $-k_{app}c_z$ στην εξίσωση (5), η λύση των συστημάτων των μερικών διαφορικών εξισώσεων οδηγεί στην ίδια ακριβώς μορφή με αυτήν των εξισώσεων (10) και (18). Οι παράμετροι $X, Y, Z, W, X_1, Y_1,$ και Z_1 των εξισώσεων (9), (10), (11), (17), (18), και (19), αντίστοιχα, προκύπτουν ελάχιστα διαφορετικές διότι η σταθερά ρυθμού k_{app} εμφανίζεται και στις επτά εξισώσεις όπως δίνεται παρακάτω:

$$X = a_2(1 + V_1) + 2k_{app} + k_{-1} + k_2 = -(B_1 + B_2 + B_3 + B_4) \quad (25)$$

$$Y = [a_2(1 + V_1) + 2k_{app}](k_{-1} + k_2) + a_1a_2 + k_1k_{-1} + k_{app}^2 + a_2(1 + V_1)k_{app} \\ = B_1B_2 + B_1B_3 + B_1B_4 + B_2B_3 + B_2B_4 + B_3B_4 \quad (26)$$

$$Z = a_1 a_2 (k_{-1} + k_2) + a_2 V_1 k_1 k_{-1} + k_1 k_{-1} k_2 + a_2 (1 + V_1) (k_{-1} + k_2) k_{app} + k_1 k_{-1} k_{app} + k_{app}^2 (k_{-1} + k_2) \quad (27)$$

$$= -(B_1 B_2 B_3 + B_1 B_2 B_4 + B_1 B_3 B_4 + B_2 B_3 B_4)$$

$$W = (a_2 V_1 + k_{app}) k_1 k_{-1} k_2 = B_1 B_2 B_3 B_4 \quad (28)$$

$$X_1 = a_2 (1 + V_1) + 2k_{app} = -(B_5 + B_6 + B_7) \quad (29)$$

$$Y_1 = a_1 a_2 + \frac{k_1 k_{-1} k_2}{k_{-1} + k_2} + a_2 (1 + V_1) k_{app} + k_{app}^2 = B_5 B_6 + B_5 B_7 + B_6 B_7 \quad (30)$$

$$Z_1 = \frac{(a_2 V_1 + k_{app}) k_1 k_{-1} k_2}{k_{-1} + k_2} = -(B_5 B_6 B_7) \quad (31)$$

Οι τιμές των α_1 , α_2 και V_1 δίνονται από τις εξισώσεις (13) και (14), αντίστοιχα.

2.5 ΧΡΟΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ, ΤΟΠΙΚΩΝ ΜΟΝΟΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΩΝ, ΤΟΠΙΚΩΝ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ, ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ ΣΕ ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι στη βιβλιογραφία για να υπερνικηθεί η δυσκολία ή η αδυναμία να βρεθεί μία αναλυτική λύση του κλασικού ολοκληρώματος:

$$\Theta(p, T) = \int_0^{\infty} \mathcal{G}_i(p, T, \varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (32)$$

όπου $\Theta(p, T)$ είναι η ολική πειραματική ισόθερμος ρόφησης, εκτός εάν χρησιμοποιηθούν προσεγγίσεις της τοπικής ισόθερμου ρόφησης $\mathcal{G}_i(p, T, \varepsilon)$ ή/και η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσρόφησης $f(\varepsilon)$. Οι αριθμητικές λύσεις και εκτιμήσεις της $f(\varepsilon)$, κάνουν ευκολότερη την επίλυση αυτού του προβλήματος, αλλά απαιτούν ισχυρούς υπολογιστές, οι οποίοι δεν είναι εύκολα διαθέσιμοι παντού. Όλες οι παραπάνω μέθοδοι μέσω προσεγγιστικών επιλύσεων της εξίσωσης (32) προσφέρουν προσεγγιστικές μόνο συναρτήσεις ή τιμές για τη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $f(\varepsilon)$, χωρίς να καθορίζουν τις πραγματικές τιμές της ενέργειας

προσρόφησης ε , τις αντίστοιχες τοπικές μονοστρωματικές χωρητικότητες $c_{s,\max}^*$ και τις τοπικές ισοθέρμους $\mathcal{G}_i(p, T, \varepsilon)$.

Η συνεισφορά της κλασικής αέριο-χρωματογραφίας στο ως άνω περιγραφόμενο πρόβλημα ήταν έως τώρα ο καθορισμός των ολικών ισοθέρμων ρόφησης μέσω του χρόνου συγκράτησης. Μέσω της IGC υπολογίζονται συγκεκριμένες ιδιότητες της στατικής φάσης. Για να προσεγγίσει η IGC τις πραγματικές παραμέτρους της ισορροπίας, χρειάζεται extrapolation σε άπειρη αραιώση και σε μηδενικό ρυθμό ροής του φέροντος αερίου. Η μέθοδος που ήδη αναφέρθηκε επιτρέπει ένα “out of column” ισοζύγιο ρόφησης ανάμεσα στο αέριο A και το ετερογενές στερεό. Για να ληφθούν υπόψη αυτές οι μέθοδοι υπολογισμού του ρυθμού ρόφησης θα πρέπει να παρεμβληθεί ανάμεσα στη διεπιφάνεια αερίου-στερεού και στη χρωματογραφική στήλη, μία στήλη διάχυσης πληρωμένη με στάσιμο φέρον αέριο. Τέλος, η διαδικασία δειγματοληψίας μέσα στη στήλη θα πρέπει να βασίζεται στην τεχνική της RF-IGC, που παρέχει τη δυνατότητα για τη μέτρηση συγκεκριμένων μεγεθών της ρόφησης, που αναφέρθηκαννωρίτερα, και είναι τα εξής:

1. Οι τιμές των μέσων ενεργειών προσρόφησης ε_i σε διάφορα ενεργά σημεία i της επιφάνειας στο χρόνο t
2. Οι τοπικές μονοστρωματικές χωρητικότητες $c_{s,\max}^*$ (δηλαδή μέγιστες συγκεντρώσεις του προσροφημένου αερίου A στα ενεργά κέντρα ρόφησης i στο χρόνο t)
3. Οι τοπικές σε σχέση με το χρόνο ισόθερμοι ρόφησης $\mathcal{G}_i(p, T, \varepsilon)$ της ετερογενούς επιφάνειας (εξίσωση 30)
4. Η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσρόφησης $f(\varepsilon)$ στην ετερογενή επιφάνεια στο χρόνο t

Το μαθηματικό μοντέλο για την επίλυση του συστήματος βασίζεται (α) στα δύο ισοζύγια μάζας, εξίσωση (4) και εξίσωση (5), για τη συγκέντρωση του αερίου A, c_y (mol/cm^3) και c_z (mol/cm^3), στα τμήματα y και z της στήλης διάχυσης, αντίστοιχα, (β) στο ρυθμό μεταβολής, εξίσωση (6), της συγκέντρωσης της προσροφημένης ουσίας, c_s (mol/g), και (γ) στην ισόθερμο της συγκέντρωσης c_s^* (mol/g) του αερίου A στο στερεό στην τοπική ισορροπία σε χρόνο t , δηλαδή την εξίσωση (3). Ο όρος “τοπικό” για τη c_s^* εκφράζει το ότι είναι σε σχέση με το χρόνο (δηλαδή δεν περιλαμβάνει όλα τα ενεργά κέντρα, αλλά μόνο αυτά που είναι ενεργά στο χρόνο t). Η κάθε χρονική στιγμή t αντιστοιχεί σε διαφορετικούς ρυθμούς προσρόφησης, οι οποίοι συνδέονται

με την ενέργεια προσρόφησης. Η έκφραση “συγκέντρωση στην ισορροπία” για το c_s^* σημαίνει θεώρηση μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας, αλλά όχι στατικής.

Η λύση του ως άνω περιγραφόμενου μαθηματικού μοντέλου υπό τις συνήθεις αρχικές συνθήκες, εξίσωση (7), οδηγεί στις παρακάτω εξισώσεις για το ύψος των χρωματογραφικών κορυφών H , για τη συγκέντρωση του αερίου c_y πάνω από το στερεό στο σημείο $y = 0$ της στερεάς κλίνης, και για την τοπική συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας A , c_s^* στην ισορροπία σαν συνάρτηση του χρόνου t :

$$H^{1/M} = \sum_{i=1}^4 A_i \exp(B_i t) \quad (8)$$

$$c_y = \frac{\nu L_1}{g D_1} \sum_{i=1}^4 A_i \exp(B_i t) \quad (33)$$

$$c_s^* = \frac{a_y}{a_s} k_1 \frac{\nu L_1}{g D_1} \sum_{i=1}^4 \frac{A_i}{B_i} [\exp(B_i t) - 1] \quad (34)$$

όπου:

M = ο παράγοντας απόκρισης του ανιχνευτή

D_1 = ο συντελεστής διάχυσης του αερίου A στο τμήμα z της στήλης διάχυσης

ν = η διορθωμένη ταχύτητα της γραμμικής ροής του φέροντος αερίου

L_1 = το μήκος του τμήματος z της στήλης διάχυσης

a_y = η οριζόντια διατομή του κενού χώρου της στερεάς κλίνης

a_s = η ποσότητα του στερεού ανά μονάδα μήκους της κλίνης (g/cm)

k_1 = η σταθερά του ρυθμού ρόφησης του αερίου A στην επιφάνεια (s^{-1})

Τα παραπάνω μεγέθη (εκτός των M , ν , L_1 , a_y και a_s , συμπεριλαμβανομένων και του προεκθετικού παράγοντα A_i και των συντελεστών του χρόνου B_i), υπολογίζονται μέσω μη γραμμικής ανάλυσης παλινδρόμησης με το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή σε GW-BASIC, εισάγοντας τα πειραματικά ζεύγη H , t . Οι εξισώσεις (33) και (34) διαφέρουν ελάχιστα από τις εξισώσεις (23) και (24) διότι οι δύο πρώτες αναφέρονται στο σημείο $y = 0$ της στερεάς κλίνης.

Η συγκέντρωση c_s^* της εξίσωσης (34) σε χρόνο t αντιστοιχεί στη συγκέντρωση που θα υπήρχε στην περίπτωση μίας μικροσκοπικά αντιστρεπτής ισορροπίας ανάμεσα στη συγκέντρωση της αέριας φάσης $c_y(t)$ της εξίσωσης (3) και στα ενεργά κέντρα προσρόφησης τη συγκεκριμένη στιγμή.

Αυτό που χρειάζεται να διευκρινιστεί είναι το τι είναι η μέση ενέργεια προσρόφησης και τα άλλα χαρακτηριστικά μεγέθη προσρόφησης και ποιά κέντρα είναι ενεργά σε κάποιο χρόνο t .

Όλα αυτά μπορούν να βρεθούν ξεκινώντας από την παράγωγο της ισοθέρμου στην ισορροπία κατ' αντιστοιχία με την εξίσωση (22):

$$\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} = \frac{a_y}{a_s} k_1 \frac{\sum_{i=1}^4 A_i \exp(B_i t)}{\sum_{i=1}^4 A_i B_i \exp(B_i t)} \quad (35)$$

Οι πειραματικές ισόθερμοι, εξισώσεις (34) και (35), δεν επαρκούν για αυτούς τους υπολογισμούς. Απαιτείται, επιπροσθέτως, ένα μοντέλο ισοθέρμου, όπως αυτό του Jonanonic, το οποίο υιοθετείται εν προκειμένω:

$$\Theta(p, T, \varepsilon) = 1 - \exp(-Kp) \quad (36)$$

Η εξίσωση (36) λαμβάνει τη μορφή της ισοθέρμου Langmuir για μέτριες πιέσεις και μία γραμμική μορφή σε χαμηλές πιέσεις. Το K είναι η σταθερά του Langmuir, που δίνεται ως:

$$K = K^0(T) \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) \quad (37)$$

όπου το R είναι η σταθερά των αερίων το και το $K^0(T)$ εκφράζεται από την Στατιστική Μηχανική ως:

$$K^0 = \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}} \frac{u_s(T)}{b_g(T)} \quad (38)$$

Όπου k να είναι η σταθερά του Boltzmann, m η γραμμομοριακή μάζα, h η σταθερά του Planck, $b_g(T)$ η συνάρτηση κατανομής περιστροφών και δονήσεων του αερίου μορίου του μη προσροφημένου και το $u_s(T)$ η συνάρτηση κατανομής του προσροφημένου αερίου μορίου σε όλες τις πιθανές κβαντικές καταστάσεις. Για χαμηλές θερμοκρασίες, υιοθετούμε προσεγγιστικά $u_s(T) \approx b_g(T)$.

Παρακάτω αναλύεται η καταλληλότητα της ισοθέρμου Jonanonic για τη χρήση της στους υπολογισμούς των ενεργειών προσρόφησης και των υπολοίπων σχετικών με την προσρόφηση μεγεθών.

Το ποσοστό της επιφάνειας, που είναι καλυμμένο σε χρόνο t δηλώνεται ως $\theta_t = c_s^* / c_{\max}^*$ με το c_{\max}^* να είναι η τοπική μονοστρωματική χωρητικότητα σε σχέση με το χρόνο (δηλαδή η μέγιστη συγκέντρωση της προσροφημένης αέριας ουσίας A στα σημεία, που είναι ενεργά στο χρόνο t και εμφανίζουν μέση ενέργεια ε). Αντί της μερικής πίεσης του αερίου A, p , υπολογίζεται το $c_y RT$, θεωρώντας το A ιδανικό αέριο και προκύπτει με βάση την εξίσωση (36):

$$\theta_t = \frac{c_s^*}{c_{\max}^*} = 1 - \exp(-KRTc_y) \quad (39)$$

Χρησιμοποιώντας τη σχέση αυτή μπορούν να υπολογιστούν οι δύο πρώτες παράγωγοι του θ_t ως προς το c_y , θεωρώντας ότι το c_{\max}^* είναι μία σταθερά και αναφέρεται σε κάθε σύνολο κέντρων i ενεργών σε χρόνο t :

$$\frac{\partial \theta_t}{\partial c_y} = \frac{1}{c_{\max}^*} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} = KRT \frac{c_{\max}^* - c_s^*}{c_{\max}^*} \quad (40)$$

$$\frac{\partial^2 \theta_t}{\partial c_y^2} = \frac{1}{c_{\max}^*} \frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y^2} = -(KRT)^2 \frac{c_{\max}^* - c_s^*}{c_{\max}^*} \quad (41)$$

Διαιρώντας τις εξισώσεις (40) και (41) και με τη βοήθεια της εξίσωσης (37), εξάγεται η σχέση:

$$-\frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y^2} / \left(\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} \right) = KRT = RTK^0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) \quad (42)$$

Όλα τα στοιχεία στην εξίσωση (35) είναι ήδη γνωστά και με βάση τον υπολογισμό των δύο παραγώγων $\partial c_s^* / \partial c_y$ και $\partial^2 c_s^* / \partial c_y^2$ υπολογίζεται η μέση τιμή του ε για τα κέντρα i που είναι ενεργά στο χρόνο t . Η πρώτη παράγωγος $\partial c_s^* / \partial c_y$ προκύπτει από την εξίσωση (35), ενώ η δεύτερη παράγωγος $\partial^2 c_s^* / \partial c_y^2$ της εξίσωσης (42) προκύπτει από την εξίσωση (8) ως συνάρτηση του χρόνου t :

$$\frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y^2} = \frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y \partial t} \left(\frac{\partial c_y}{\partial t} \right)^{-1} \quad (43)$$

Παραγωγίζοντας την εξίσωση (37) ως προς το χρόνο εξάγεται η δεύτερη μεικτή παράγωγος του δεξιού μέλους:

$$\frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y \partial t} = \frac{a_y}{a_s} k_1 \left\{ 1 - \frac{\left[\sum_i A_i \exp(B_i t) \right] \left[\sum_i A_i B_i^2 \exp(B_i t) \right]}{\left[\sum_i A_i B_i \exp(B_i t) \right]^2} \right\} \quad (44)$$

Ο παρονομαστής της εξίσωσης (41) υπολογίζεται παραγωγίζοντας την εξίσωση (33) ως προς το χρόνο t :

$$\frac{\partial c_y}{\partial t} = \frac{\nu L_1}{g D_1} \sum_i A_i B_i \exp(B_i t) \quad (45)$$

Η επιθυμητή δεύτερη παράγωγος εξάγεται διαιρώντας την εξίσωση (44) με την εξίσωση (45), και σύμφωνα με την εξίσωση (43), προκύπτει:

$$\frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y^2} = \frac{a_y}{a_s} k_1 \frac{g D_1}{\nu L_1} \left\{ \frac{1}{\sum_i A_i B_i \exp(B_i t)} - \frac{\left[\sum_i A_i \exp(B_i t) \right] \left[\sum_i A_i B_i^2 \exp(B_i t) \right]}{\left[\sum_i A_i B_i \exp(B_i t) \right]^3} \right\} \quad (46)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (35) και (46) στην εξίσωση (42), μπορεί να υπολογιστεί το KRT συναρτήσει του χρόνου και, με βάση το KRT , να υπολογιστεί η τιμή του ε για κάθε επιλεγμένο χρόνο t του πειράματος:

$$KRT = \frac{g D_1}{\nu L_1} \left(\frac{\sum_i A_i B_i^2 \exp(B_i t)}{\left[\sum_i A_i B_i \exp(B_i t) \right]^2} - \frac{1}{\sum_i A_i \exp(B_i t)} \right) \quad (47)$$

$$\varepsilon = RT \left[\ln(KRT) - \ln(RT) - \ln K^0 \right] \quad (48)$$

Από την εξίσωση (44) προκύπτει:

$$c_{s \max}^* = c_s^* + \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} (KRT)^{-1} \quad (49)$$

Η τοπική μονοστρωματική χωρητικότητα του κάθε συνόλου ενεργών κέντρων υπολογίζεται τώρα, αφού είναι γνωστό το c_s^* από την εξίσωση (34), το $\partial c_s^* / \partial c_y$ από την εξίσωση (35), και το KRT από την εξίσωση (42).

Η τοπική (σε σχέση με το χρόνο) ισόθερμος ρόφησης $\theta_t = c_s^* / c_{s\max}^*$ για χρόνο t υπολογίζεται με αναδιάταξη των όρων της εξίσωσης (51):

$$\theta_t = 1 - \frac{1}{c_{\max}^*} \frac{\partial c_s^* / \partial c_y}{KRT} \quad (50)$$

Σύμφωνα με τους Jaroniec και Madey η συνάρτηση $f(\varepsilon)$ της εξίσωσης (32), η οποία περιγράφει την κατανομή της ενέργειας προσρόφησης, ορίζεται ως η παράγωγος του αριθμού των κέντρων προσρόφησης ως προς την ενέργεια προσρόφησης. Επειδή η συνάρτηση $f(\varepsilon)$ είναι ανάλογη της $c_{s\max}^*$, μπορεί να γραφεί:

$$f(\varepsilon) = \frac{\partial c_{s\max}^*}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial c_{s\max}^* / \partial t}{\partial \varepsilon / \partial t} \quad (51)$$

Ο αριθμητής της εξίσωσης (49) υπολογίζεται από την εξίσωση (49) και ο παρονομαστής από την εξίσωση (48) και με τη βοήθεια της εξίσωσης (47), ο λόγος τους κατόπιν απλών αλγεβρικών χειρισμών δίνει $f(\varepsilon)$:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{RT} \left(\frac{KRT(\partial c_s^* / \partial t)}{\partial(KRT) / \partial t} + \frac{\partial^2 c_s^* / \partial c_y \partial t}{\partial(KRT) / \partial t} - \frac{\partial c_s^* / \partial c_y}{KRT} \right) \quad (52)$$

Γίνεται φανερό από την εξίσωση (52) ότι η $f(\varepsilon)$ είναι συνάρτηση δύο ανεξάρτητων μεταβλητών, του ε και του t , ενώ η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας έχει μόνο μία ανεξάρτητη μεταβλητή, το ε , με το χρόνο t να είναι δομική παράμετρος και όχι τυχαία μεταβλητή. Αντί της $f(\varepsilon)$ έχει προταθεί και δίδεται ένα λίγο διαφοροποιημένο μέγεθος, η $\varphi(\varepsilon)$, που δίνεται από τη σχέση:

$$\varphi(\varepsilon; t) = \theta f(\varepsilon) / c_{s\max}^* \quad (53)$$

Ο υπολογισμός της ενέργειας των πλευρικών αλληλεπιδράσεων των προσροφημένων μορίων επιτυγχάνεται, σε κάθε περίπτωση, κατ' ευθείαν από τα πειραματικά χρωματογραφικά δεδομένα, και την ποσότητα $KRT = K^0 \exp(\varepsilon/RT)$, όπου K είναι η

σταθερά προσροφήσεως Langmuir. Η σχέση αυτή έχει τροποποιηθεί ως εξής, ώστε να περιλαμβάνει τις πλευρικές αλληλεπιδράσεις:

$$K' = K^0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT} + \beta\theta_i\right) = K \exp(\beta\theta_i) \quad (54)$$

όπου $\beta = z\omega/RT$, με z τον αριθμό των γειτονικών προς το κέντρο προσροφήσεως μορίων και ω την ενέργεια πλευρικής αλληλεπιδράσεως. Συνεπώς, $\theta_i z \omega$ είναι η προστιθέμενη στην ε διαφορική ενέργεια προσροφήσεως, λόγω των πλευρικών αλληλεπιδράσεων.

3. ΣΤΟΧΟΣ Β΄ ΜΕΡΟΥΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η μέθοδος της Αεριοχρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής (Reversed Flow – Inverse Gas Chromatography, RF-IGC) που είναι μία μορφή της Ανάστροφης Αεριοχρωματογραφίας (Inverse Gas Chromatography, IGC) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό φυσικοχημικών μεγεθών, με σκοπό να μελετηθεί η προσρόφηση αερίου σε στερεό, καθώς επίσης και για τη μελέτη της συνέργειας παρουσία δευτέρου αερίου ρύπου. Η όλη μελέτη έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Χρωματογραφίας του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Συγκεκριμένα, εξετάζεται ο μηχανισμός της προσρόφησης των αερίων στα στερεά καθώς και η ύπαρξη συνέργειας των ρύπων, μέσα από πειραματική προσέγγιση, για συστήματα που παρουσιάζουν σημαντικό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Τα διάφορα συστήματα που εξετάζονται είναι:

A. Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 , C_4H_8 , παρουσία ή μη όζοντος (O_3) σε οξειδίο του ασβεστίου (CaO) και σε διοξειδίο του πυριτίου (SiO_2)

B. Αρωματικοί υδρογονάνθρακες, C_6H_6 , C_7H_8 , παρουσία ή μη διοξειδίου του αζώτου (NO_2) σε οξειδία μετάλλων, PbO , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZnO και σε Fe_2O .

Γ. Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, C_2H_2 , παρουσία ή μη διοξειδίου του αζώτου (NO_2) σε Μάρμαρο Πεντέλης

Δ. Διοξειδίο του αζώτου σε TiO_2 , σε Πεντελικό Μάρμαρο και σε Κεραμικό

Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην εξαγωγή, μέσα από χρονική ανάλυση των φυσικοχημικών μεγεθών, χρήσιμων συμπερασμάτων για το μηχανισμό προσρόφησης κάθε συστήματος, ιδιαίτερα για την τοπογραφία των ενεργών κέντρων προσρόφησης καθώς και για τους τύπους της προσρόφησης που λαμβάνουν χώρα, αντιπαραβάλλοντας τα πειραματικά αποτελέσματα με αντίστοιχα που προκύπτουν από θεωρητικά μοντέλα. Επίσης μέσω της χρονικής ανάλυσης, ερευνάται η ύπαρξη συνεργιστικών δράσεων παρουσία δύο αερίων ρύπων.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ RF-IGC

4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Περιγράφονται αναλυτικά οι χρησιμοποιούμενες πειραματικές διατάξεις της τεχνικής RG-IGC.

4.1.1 ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΙ

Στην εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής χρησιμοποιήθηκαν οι δύο παρακάτω συσκευές Αεριοχρωματογραφίας:

1. Αεριοχρωματογράφος, της εταιρείας Shimadzu, μοντέλου GC-8A, που είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector)
2. Αεριοχρωματογράφος, της εταιρείας Shimadzu, μοντέλου GC-8AT, που είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector)

Τα βασικά μέρη ενός Αεριοχρωματογράφου είναι:

- κλίβανος
- ρυθμιστής ελέγχου ροής φέροντος αερίου
- ανιχνευτής
- ρυθμιστής θερμοκρασίας
- ρυθμιστής ευαισθησίας ανιχνευτή

Μέσα στον κλίβανο προσαρμόζεται μία διάταξη, που περιλαμβάνει:

- Μία στήλη δειγματοληψίας από ανοξείδωτο χάλυβα, με εσωτερική διάμετρο 0,40cm, που στη συσκευή του GC-8A έχει συνολικό μήκος $l+l'=50\text{cm}$, ενώ στη συσκευή του GC-8AT έχει συνολικό μήκος $l+l'=53\text{cm}$. Η στήλη είναι κενή από χρωματογραφικό υλικό. Η αναστροφή της ροής λαμβάνει χώρα μόνο στο χώρο αυτής.
- Μία στήλη διάχυσης, που αποτελείται από πυρίμαχο γυαλί, η οποία συνδέεται στο μέσο και κάθετα της στήλης δειγματοληψίας. Στο άλλο άκρο της σφραγίζεται με ελαστικό πώμα, από όπου πραγματοποιείται με ένεση η εισαγωγή του προς μελέτη αερίου. Στο άνω τμήμα της γίνεται μερική πλήρωσή της με προσροφητικό υλικό. Η εσωτερική της διάμετρος έχει διάσταση 0,35cm. Για τη συσκευή του GC-8A η στήλη διάχυσης έχει μήκος 31,5 cm, ενώ στη συσκευή του GC-8AT έχει μήκος 28,5 cm. Η στήλη

διάχυσης είναι τοποθετημένη μέσα στον κλίβανο της κάθε συσκευής (Αεριοχρωματογράφου). Σημειώνεται ότι αναστροφή του φέροντος αερίου δεν λαμβάνει χώρα στη στήλη διάχυσης, που είναι συμπληρωμένη με το φέρον αέριο. Το τελευταίο βρίσκεται σε στατική κατάσταση στην περιγραφόμενη περιοχή.

- Μία αναλυτική στήλη, όπου είναι συμπληρωμένη με κατάλληλο χρωματογραφικό υλικό, για τους διαχωρισμούς των ενώσεων, που προσέρχονται από το φέρον αέριο του συστήματος.
- Το κελί δειγματοληψίας συγκροτείται από τη στήλη διάχυσης και τη στήλη δειγματοληψίας.
- Μία εξάθυρη αυτόματη βαλβίδα, της εταιρείας VICI, που επιτρέπει να συνδέεται το κελί δειγματοληψίας με την είσοδο του φέροντος αερίου και το χρησιμοποιούμενο ανιχνευτή κατά την αναστροφή της ροής του φέροντος αερίου. Η λειτουργία της είναι όμοια με εκείνη μίας τετράθυρης βαλβίδας, μιας και οι θύρες 3 και 5 της εξάθυρης κλείνουν με σταθερό σύνδεσμο (loop). Η αναστροφή της ροής έχει διάρκεια 5-10 s, ανάλογα με το εξεταζόμενο σύστημα, πραγματοποιείται κάθε 2 min, έως την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας κάθε συστήματος.

Κατά την αναστροφή της ροής το φέρον αέριο συμπαρασύρει επαρκείς ποσότητες των προς εξέταση αερίων ενώσεων. Οι τελευταίες διαχωριζόμενες από την αναλυτική στήλη, στη συνέχεια ανιχνεύονται και δίνουν χαρακτηριστικές χρωματογραφικές κορυφές στην καμπύλη έκλουσης (χρωματογραφήματος), που ονομάζονται και κορυφές δειγματοληψίας.

Στη συσκευή του GC-8A, που περιλαμβάνει ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID), πριν από τον ανιχνευτή είναι τοποθετημένος ένας περιοριστής ροής, που προστατεύει τη φλόγα κατά την διάρκεια των αναστροφών της ροής. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται αναλυτική στήλη, τότε η τελευταία επιτελεί και το ρόλο του περιοριστή ροής, οπότε ο προαναφερόμενος περιοριστής δεν είναι απαραίτητος.

Η λειτουργία της διάταξης είναι πλήρως αυτοματοποιημένη, μιας και όλες οι παράμετροι της διαδικασίας ελέγχονται από κατάλληλο λογισμικό, το CLASS-VP Chromatography Data System της Shimadzu, που ρυθμίζει τη λειτουργία της εξάθυρης βαλβίδας, ενώ επίσης λαμβάνει και αναλύει τις χρωματογραφικές κορυφές.

4.1.2 ΟΖΟΝΙΣΤΗΡΑΣ

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιείται συσκευή παραγωγής όζοντος (O_3), για τη μελέτη της επίδρασης του τελευταίου, χωρίς ή με παρουσία άλλων αερίων, σε διάφορους προσροφητές. Ο οζονιστήρας του εργαστηρίου, μοντέλο Ozonpur OZ1-L της OZONIA, παρέχει όζον (O_3) σε συγκέντρωση $3,3 \text{ g/Nm}^3$.

Η συσκευή παραγωγής O_3 βασίζεται στην τεχνική δημιουργίας ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου, που εφαρμόζεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Χρησιμοποιείται γυάλινος σωλήνας, παίζοντας το ρόλο του διηλεκτρικού υλικού, για την απομόνωση των ηλεκτροδίων. Διαβιβάζεται ατμοσφαιρικός αέρας ή οξυγόνο (O_2) μέσω ενός αεριοσυμπιεστή, συνδεδεμένου με τη συσκευή, στο χώρο των ηλεκτροδίων, όπου δημιουργείται ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο.

Η αρχική συγκέντρωση του παραγόμενου O_3 είναι $0,1 \text{ ppm}$. Σημειώνεται ότι γίνεται αντιληπτή η χαρακτηριστική του δυσάρεστη οσμή ακόμη και σε συγκέντρωση $0,02 \text{ ppm}$, στην περίπτωση που διαφύγει στην ατμόσφαιρα.

Το προωθούμενο αέριο (O_2 ή αέρας) για την παραγωγή O_3 , διέρχεται στην αρχή από ένα σωλήνα πληρωμένο με ξηραντικό υλικό, ώστε να επιτευχθεί η μείωση της υγρασίας του και το σημείο δρόσου του αέρα να πλησιάζει τους -45°C . Στη συνέχεια εισέρχεται στη συσκευή παραγωγής O_3 .

Η λειτουργία της συσκευής παραγωγής O_3 περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- Ο διακόπτης του αεριοσυμπιεστή ρυθμίζεται στη θέση λειτουργίας (on), οπότε και τίθεται σε λειτουργία
- Ο αεριοσυμπιεστής επιτελεί το έργο του έως ότου η πίεση του εισερχόμενου αερίου να αποκτήσει τιμή 1 bar
- Η βάννα τίθεται σε θέση εισαγωγής του αερίου, ο μετρητής ροής ρυθμίζεται στην τιμή $1,65$, η οποία αντιστοιχεί στην επιθυμητή ροή αέρα. Η πρότυπη ροή είναι 65 l/h
- Το ποτενσιόμετρο ρυθμίζεται στην ένδειξη 0 V , στη συνέχεια τίθεται σε λειτουργία η συσκευή παραγωγής O_3
- Το ποτενσιόμετρο της συσκευής ρυθμίζεται σε τάση 140 V , που με βάση την τελευταία επιτυγχάνεται η επιθυμητή συγκέντρωση O_3 , ήτοι $3,3 \text{ g/Nm}^3$

4.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας είναι η μελέτη της επίδραση διαφόρων αερίων, από μόνα τους ή συνεργιστικά με άλλα, σε ετερογενείς επιφάνειες στερεών. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι:

4.2.1 ΑΕΡΙΑ

A) Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες με 2-4 άτομα άνθρακα (C), προϊόντα της AIR LIQUIDE HELLAS, με καθαρότητες:

1. Αιθάνιο (C_2H_6), 99,95%
2. Αιθυλένιο (C_2H_4), 99,5%
3. Ακετυλένιο (C_2H_2), 99,6%
4. Προπένιο (C_3H_6), 99,4%
5. 1-βουτένιο ($1-C_4H_8$), 99%

B) Πτητικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες, υψηλής καθαρότητας:

1. Βενζόλιο (C_6H_6)
2. Τολουόλιο (C_7H_8)

Γ) Ανόργανα Αέρια, προϊόντα της AIR LIQUIDE HELLAS, καθαρότητας > 99.99%:

1. Διοξείδιο του Αζώτου (NO_2)
2. Όζον (O_3), από τη συσκευή παραγωγής όζοντος του εργαστηρίου
3. Άζωτο (N_2), ως φέρον αέριο, για συσκευή με FID
4. Ήλιο (He), ως φέρον αέριο, για συσκευή με TCD

4.2.2 ΣΤΕΡΕΑ

1. NiO , προϊόν Fluka, περιεκτικότητα σε Ni ~76%
2. Cr_2O_3 , προϊόν Merck, περιεκτικότητα σε Cr_2O_3 >99%, M=151,99
3. ZnO , προϊόν Merck, περιεκτικότητα σε ZnO >99%, M=81,37
4. TiO_2 , προϊόν Merck, περιεκτικότητα σε TiO_2 >99%, M=79,90
5. PbO , προϊόν Merck, περιεκτικότητα σε PbO >99%
6. Fe_2O_3 , προϊόν Merck, περιεκτικότητα σε PbO >99%

7. CaO, προϊόν Fluka, ειδικής επιφάνειας 2,5 m²/g, με πορώδες 0,458, καθαρότητας 99%
8. SiO₂ (M300), ειδικής επιφάνειας 1,55 m²/g, με πορώδες 0,44, καθαρότητας 99%
9. Μάρμαρο Πεντέλης
10. Κεραμικά δείγματα

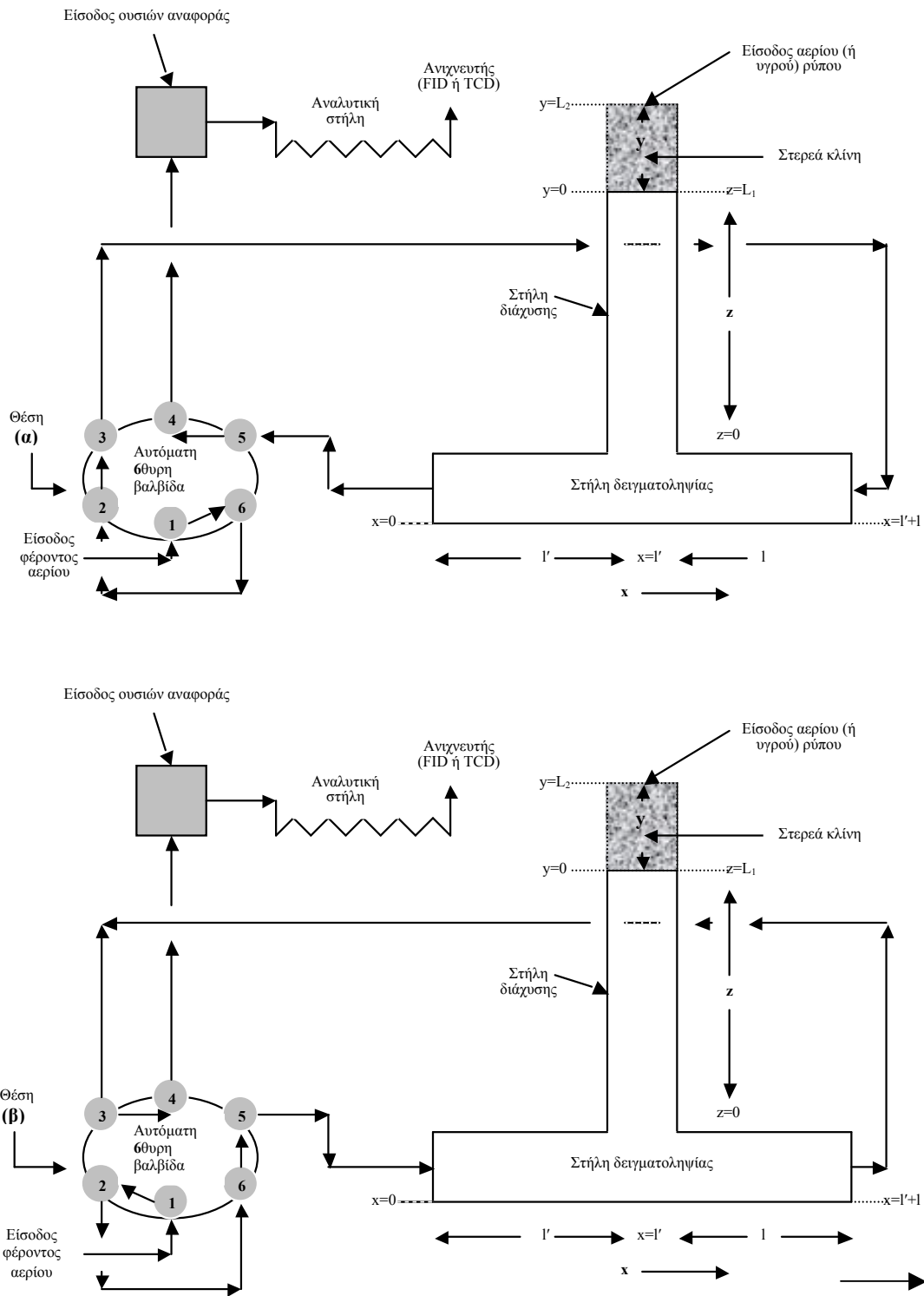
4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Παρατίθεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία RF-IGC:

- Κατά τη μελέτη κάθε υλικού, ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην πλήρωση του άνω μέρους της στήλης διάχυσης με το προς εξέταση στερεό, ώστε να επιτευχθεί κάλυψή της σε μήκος 4-5 cm. Οι ποσότητες του προς εξέταση στερεού στη στήλη είναι προζυγισμένες. Για πιστοποίηση της διαδικασίας ακολουθεί εκ νέου ζύγιση του υλικού του στερεού που δεν τοποθετήθηκε στη στήλη. Επειδή πρέπει το προς εξέταση στερεό να έχει ομοιόμορφη θερμοκρασία, ελέγχεται ολόκληρη η μάζα του να είναι τοποθετημένη εντός της κατάλληλα προκαθορισμένης της περιοχής εισαγωγής (injector) του αεριοχρωματογράφου.
- Τοποθετείται με προσοχή η στήλη με το προς εξέταση στερεό στον κλίβανο του αεριοχρωματογράφου. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να πραγματοποιείται συνθηκοποίηση πριν τη διεξαγωγή της κάθε μέτρησης, διαδικασία που εκτελείται με θέρμανση του στερεού στους 200-250 °C για περίπου 24 h και συνεχή ροή του φέροντος αερίου. Με τη συνθηκοποίηση επιτυγχάνεται απομάκρυνση κάθε αερίου που έχει προσροφηθεί από το στερεό από προηγούμενη πειραματική διαδικασία, εξασφαλίζοντας ίδιες συνθήκες μελέτης για το στερεό.
- Με το τέλος της συνθηκοποίησης ρυθμίζονται η θερμοκρασία (injector) και η θερμοκρασία του κλίβανου του αεριοχρωματογράφου στις επιθυμητές τιμές.
- Ρυθμίζεται η ροή του φέροντος αερίου, χρησιμοποιώντας ροόμετρο φουσαλίδας.
- Ελέγχονται με σαπωνοδιάλυμα όλες οι συνδέσεις της στήλης διάχυσης όπως και το σημείο μέτρησης της ροής του φέροντος αερίου, ώστε να αποκλειστεί η ύπαρξη διαρροών στη διάταξη.

- Για την ομαλή λειτουργία του ανιχνευτή του αεριοχρωματογράφου, στην περίπτωση του FID ρυθμίζεται κατάλληλα η εισαγωγή του μίγματος υδρογόνου – αέρα, γίνεται έναυση της φλόγας και έλεγχος της σταθερότητάς της. Στην περίπτωση του ανιχνευτή TCD, ρυθμίζεται η επιθυμητή τάση.
- Γίνεται χρήση του αυτοματοποιημένου λογισμικού, εγκατεστημένου σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου καθορίζονται:
 - Ο συνολικός χρόνος εκτέλεσης της πειραματικής διαδικασίας.
 - Οι χρόνοι εκτέλεσης των αναστροφών ροής του φέροντος αερίου, όπως και η διάρκειά τους.
- Πραγματοποιείται ένεση 1 ml για αλειφατικό υδρογονάνθρακα ή 3 ml για αρωματικό υδρογονάνθρακα, στο σημείο εισαγωγής (injector) του αεριοχρωματογράφου. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ανόργανος αέριος ρύπος εισάγονται 1 ml υδρογονάνθρακα και 0,2 ml ανόργανου αερίου ρύπου. Όταν χρησιμοποιείται ως ανόργανος αέριος ρύπος το όζον, αρχικά γίνεται εισαγωγή 0,5 ml του υδρογονάνθρακα, 0,2 ml όζον, και πάλι 0,5 ml υδρογονάνθρακα, δίνοντας προσοχή στην άμεση εισαγωγή των αερίων.
- Με το πέρας της έγχυσης των αερίων στον αεριοχρωματογράφο δίνεται εντολή έναρξης της εκτέλεσης του λογισμικού πακέτου, όπου αρχίζει η λήψη του χρωματογραφήματος. Το τελευταίο απεικονίζεται στην οθόνη του συστήματος καταγραφής του ηλεκτρονικού υπολογιστή.
- Εμφανίζεται η καμπύλη 2-4 min ύστερα από την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας. Εκτελείται η αναστροφή ροής του φέροντος αερίου, σύμφωνα με τις τιμές που έχουν εισαχθεί στο λογισμικό πακέτο. Οι αναστροφές της ροής λαμβάνουν χώρα κάθε 2 min, με διάρκεια 5-10 s, έχοντας τις ίδιες τιμές για το κάθε στερεό. Η διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας διαρκεί 145-150 min στις μελέτες προσρόφησης αερίων σε στερεά.
- Στο παραγόμενο χρωματογράφημα γίνεται ανάλυσή του στον υπολογιστή, προσδιορίζοντας τα ζεύγη ύψος κορυφής-χρόνου ($H-t$) για τις κορυφές δειγματοληψίας.

Η χρησιμοποιούμενη πειραματική διάταξη απεικονίζεται στο σχήμα 4.1, όπου δίνονται παραστατικά ο χώρος της στερεάς κλίνης (υπό εξέταση στερεό, y) και η στήλη διάχυσης (z).



Σχήμα. 4.1: Πειραματική διάταξη της RF-IGC. Στη θέση (α) της 6θυρης βαλβίδας φαίνεται η ομαλή πορεία ροής του φέροντος αερίου που αποτυπώνεται ως συνεχής καμπύλη έκλουσης στο χρωματογράφημα, ενώ στη (β) η αναστροφή της ροής του φέροντος αερίου διάρκειας λίγων s που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία έξτρα χρωματογραφικών κορυφών, των κορυφών δειγματοληψίας του σχήματος 5.1. Ο ανιχνευτής είναι FID ή TCD, ανάλογα με τη δομή του ρύπου

4.4 ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ

Για τα εξεταζόμενα συστήματα αέριου ρύπου / στερεού ενδεικτικά παρουσιάζονται τα απαιτούμενα δεδομένα για τον υπολογισμό των φυσικοχημικών και ενεργειακών μεγεθών, που εισάγονται στο υπολογιστικό πρόγραμμα των μη γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων (energy.lat). Περισσότεροι σχετικοί Πίνακες (I.1 έως I.4) παρατίθενται στο Παράρτημα I.

Πίνακας 4.1: Δεδομένα για τον υπολογισμό φυσικοχημικών παραμέτρων και ενεργειακών μεγεθών με το πρόγραμμα μη γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων energy.lat κατά την επίδραση **διαφόρων υδρογονανθράκων σε CaO** σε χρωματογράφο με ανιχνευτή τύπου FID

Αριθμός ζευγών (H, t)	74
Παράγοντας απόκρισης	1
Διαιρέτης $H (I)$	1
Θερμοκρασία (K)	323,2
Μήκος L_1 (cm) (περιοχής z)	22,4
Μήκος L_2 (cm) (περιοχής y)	5,2
Όγκος (V_{G1}) του τμήματος L_1 της στήλης διάχυσης (cm^3)	2,155
Όγκος (V_{G2}) του τμήματος L_2 της στήλης διάχυσης (cm^3)	0,500
Πορώδες του στερεού E	0,458
Εγκάρσια διατομή στην y περιοχή AY (cm^2)	0,096
Ποσότητα στερεού ανά μονάδα μήκους AS (g/cm)	0,172
Ειδική επιφάνεια του στερεού SSA (cm^2/g)	25000
Γραμμομοριακή μάζα H/C (Kg/mol)*	...
Ογκομετρικός ρυθμός ροής του φέροντος αερίου V' (cm^3/min)	26,1
Γραμμική ταχύτητα του φέροντος αερίου v (cm/s)	3,46
Ποσό του αντιδρώντος που εγχέεται N_B (mol)	$5 \cdot 10^{-5}$
Χρόνος εκκίνησης της διάχυσης T_1 (min)	4
Τελικός χρόνος της διάχυσης T_2 (min)	150

Στο παρακάτω σχήμα, που αποτελεί μια σχηματική απεικόνιση της στήλης διάχυσης, φαίνονται οι περιοχές y και z, επίσης δίνονται οι τύποι για τον υπολογισμό κάποιων μεγεθών του παραπάνω πίνακα.

$$AY = \frac{\pi d^2}{4} = 3.1416 \times \frac{0.35^2}{4} = 0.096$$

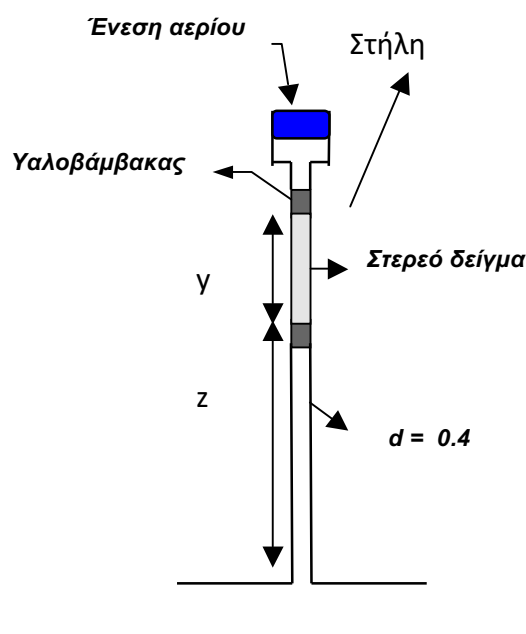
$$AS = \frac{\text{μάζα στερεού}}{L_2}$$

$$V_{G1} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot L_1 = 0.096 \cdot L_1$$

$$V_{G2} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot L_2 = 0.096 \cdot L_2$$

$$\dot{V} = (10 \text{ cm}^3/23 \text{ s}) \times 60 \text{ s/min} = 26.1 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$v = \frac{10 \text{ cm}^3}{23 \text{ s} \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4}} = 3.46 \text{ cm/s}$$



* 0.042 για το C_3H_6 , 0.028 για το C_2H_4 , 0.026 για το C_2H_2 , 0.03 για το C_2H_6 , και 0.056 για το C_4H_8 .

Πίνακας 4.2: Δεδομένα για τον υπολογισμό φυσικοχημικών παραμέτρων και ενεργειακών μεγεθών με το πρόγραμμα μη γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων energy.lat για το σύστημα C_6H_6 / ZnO σε χρωματογράφο με ανιχνευτή τύπου FID

Αριθμός ζευγών (H, t)	66
Παράγοντας απόκρισης	1
Διαίρετης $H (I)$	1
Θερμοκρασία (K)	363,2
Μήκος L_1 (cm) (περιοχής z)	20,5
Μήκος L_2 (cm) (περιοχής y)	4,5
Όγκος (V_{G1}) του τμήματος L_1 της στήλης διάχυσης (cm^3)	1,97
Όγκος (V_{G2}) του τμήματος L_2 της στήλης διάχυσης (cm^3)	0,43
Πορώδες του στερεού E	0,384
Εγκάρσια διατομή στην y περιοχή AY (cm^2)	0,09621
Ποσότητα στερεού ανά μονάδα μήκους AS (g/cm)	0,071
Ειδική επιφάνεια του στερεού SSA (cm^2/g)	17316
Γραμμομοριακή μάζα O_3 (kg/mol)	$78 \cdot 10^{-3}$
Ογκομετρικός ρυθμός ροής του φέροντος αερίου \dot{V} (cm^3/min)	26,0
Γραμμική ταχύτητα του φέροντος αερίου v (cm/s)	4,5
Ποσό του αντιδρώντος που εγχέεται N_B (mol)	$3,38 \cdot 10^{-5}$
Χρόνος εκκίνησης της διάχυσης T_1 (min)	4
Τελικός χρόνος της διάχυσης T_2 (min)	150

Από την εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας προκύπτουν οι πειραματικές τιμές (H , t), όπου H είναι το ύψος της χρωματογραφικής κορυφής και t ο αντίστοιχος χρόνος, όπως εμφανίζονται ενδεικτικά στους επόμενους Πίνακες. Περαιτέρω σχετικοί Πίνακες (I.5 –I.6) εμφανίζονται στο Παράρτημα I.

Πίνακας 4.3: Πειραματικές τιμές του ύψους των χρωματογραφικών κορυφών, H (cm) συναρτήσει του χρόνου, t (min), μετά από ένεση 3 μL C_6H_6 σε δείγμα ZnO , στους 363,2 K, με ανιχνευτή FID

A / A	H (cm)	t (min)	A / A	H (cm)	t (min)
1	1664	4	34	8704	72
2	7680	6	35	8512	74
3	14336	8	36	8256	76
4	20096	10	37	8192	78
5	23552	12	38	8128	80
6	25088	14	39	8064	82
7	24832	16	40	8000	84
8	24576	18	41	7619	89
9	23808	20	42	7424	93
10	22784	22	43	7104	95
11	21736	24	44	6912	97
12	20480	26	45	6848	99
13	20096	28	46	6784	105
14	18560	30	47	6656	107
15	17280	32	48	6624	109
16	16384	34	49	6592	111
17	15616	36	50	6528	113
18	14976	38	51	6464	115
19	14720	40	52	6432	117
20	14080	42	53	6336	119
21	13504	44	54	6304	121
22	13120	46	55	6272	123
23	12672	48	56	6176	125
24	12032	50	57	6112	127
25	11520	52	58	6048	129
26	11392	54	59	6016	133
27	10880	56	60	5760	136
28	10624	58	61	5696	138
29	10368	60	62	5632	140
30	10112	62	63	5472	142
31	9600	66	64	5440	145
32	9536	68	65	5344	147
33	9152	70	66	5312	150

Πίνακας 4.4: Πειραματικές τιμές του ύψους των χρωματογραφικών κορυφών, H (cm) συναρτήσει του χρόνου, t (min), μετά από ένεση 3 μL C_7H_8 σε ZnO , στους 393,2 K, με ανιχνευτή FID

A / A	H (cm)	t (min)	A / A	H (cm)	t (min)
1	1280	4	31	5056	64
2	6848	6	32	4768	66
3	15360	8	33	4544	68
4	21760	10	34	4416	70
5	24064	12	35	4224	72

6	25600	14	36	4000	74
7	26112	16	37	3904	76
8	25600	18	38	3744	78
9	23936	20	39	3712	80
10	22272	22	40	3584	84
11	20224	24	41	3456	92
12	18176	26	42	3392	94
13	16640	28	43	3360	99
14	15104	30	44	3280	102
15	14272	32	45	3200	105
16	12928	34	46	3152	108
17	11648	36	47	3104	111
18	10752	38	48	2976	114
19	9984	40	49	2928	117
20	9152	42	50	2880	120
21	8512	44	51	2848	123
22	7936	46	52	2816	126
23	7552	48	53	2784	129
24	7040	50	54	2688	132
25	6592	52	55	2672	135
26	6272	54	56	2656	138
27	6048	56	57	2624	141
28	5760	58	58	2608	144
29	5504	60	59	2544	147
30	5312	62	60	2432	150

Τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα $H - t$, εισάγονται στο υπολογιστικό λογισμικό energy-lat, μαζί με τα πρόσθετα πειραματικά δεδομένα του κάθε συστήματος (Πίνακες 4.1 και 4.2), σύμφωνα με τη χρησιμοποιούμενη πειραματική διάταξη.

4.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΙΣ ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΑ ΛΟΙΠΑ ΜΕΓΕΘΗ

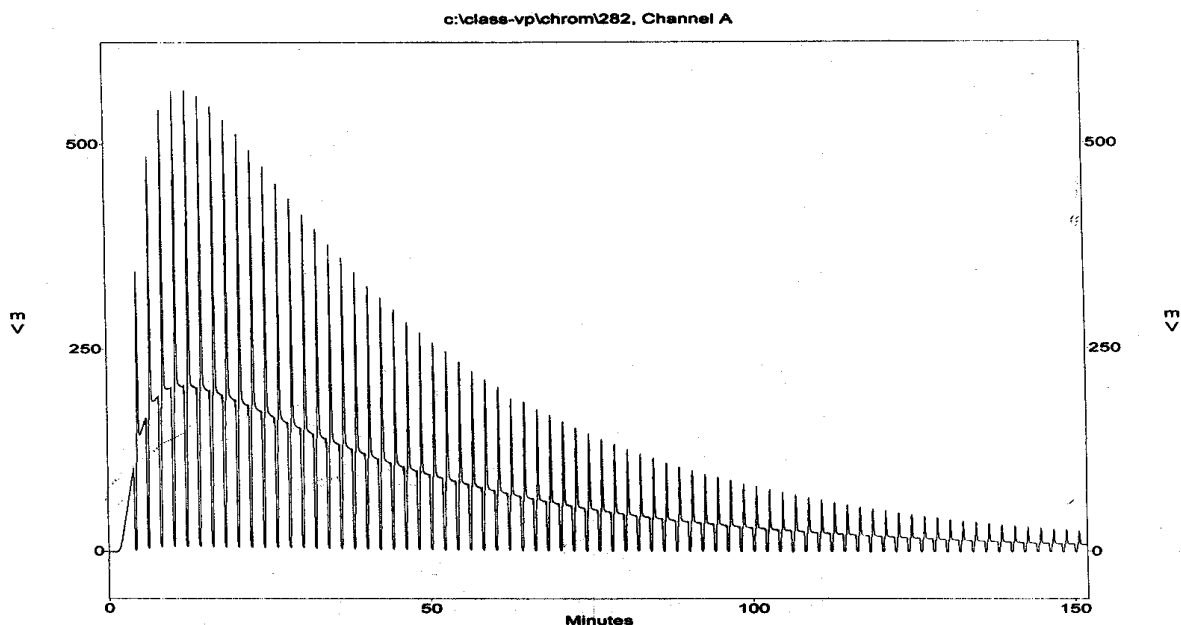
Η ζώνη διάχυσης που προκύπτει από τις τιμές των ζευγών H, t χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των φυσικοχημικών μεγεθών, που αναφέρονται στην ενέργεια προσρόφησης σε ετερογενείς επιφάνειες. Από αυτά τα μεγέθη και μέσω του προγράμματος ηλεκτρονικού υπολογιστή εξάγονται οι συντελεστές του χρόνου B_1, B_2, B_3 και B_4 της εξίσωσης (8) καθώς και η σταθερά ρυθμού k_1 και ο παράγοντας g . Τα υπόλοιπα μεγέθη που απαιτούνται, $\nu, L_1, \alpha_y, \alpha_s, R, T, k, h$ και m είναι γνωστά είτε από τη βιβλιογραφία είτε από μετρήσεις.

Εισάγοντας όλα τα παραπάνω μεγέθη σε πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή, το οποίο βασίζεται στην εξίσωση (38) για το K^0 , στις εξισώσεις (35) και (46) για τα $\partial c_s^* / \partial c_y$ και $\partial^2 c_s^* / \partial c_y^2$, αντίστοιχα, καθώς και στις εξισώσεις (33), (34), (48) – (50) και (52), υπολογίζονται οι τιμές των $\varepsilon, c_{smax}^*, \theta_1, f(\varepsilon)$, και c_y . Εναλλακτικά, μέσω των

πειραματικών ζευγών H, t , υπολογίζονται οι τιμές των $\varepsilon, c_{smax}^*, \theta_t, f(\varepsilon), c_y$, μαζί με τον συντελεστή ρόφησης k_1 , τη σταθερά του ρυθμού εκρόφησης k_{-1} , το συντελεστή ρυθμού μίας πιθανής πρώτης τάξης επιφανειακής αντίδρασης k_2 , την ταχύτητα εναπόθεσης V_d και την πιθανότητα αντίδρασης γ του προς εξέταση αερίου στη στερεά επιφάνεια, το συντελεστή διάχυσης D_1 (του προς εξέταση αερίου στο φέρον αέριο), και τον παράγοντα g του ανιχνευτή. Επίσης εισάγονται στην κατάλληλη γραμμή INPUT του προγράμματος τα μεγέθη $M, \alpha_y, \alpha_s, \nu$, και L_1 , τα οποία χρειάζονται στις εξισώσεις (33), (35), και (46) και άλλα γνωστά δεδομένα, μαζί με το εύρος των χρόνων t_1 και t_2 για τους οποίους τα $\varepsilon, c_{smax}^*, \theta_t, f(\varepsilon)$, και c_y , υπολογίζονται και τυπώνονται. Στο παραπάνω πρόγραμμα έχει ήδη επιλεγεί βήμα 2 min για το χρόνο, αλλά αυτό μπορεί να αλλάξει, ή να χρησιμοποιηθούν οι εξισώσεις (33)-(34), (44), (46)-(48) και (52), από όπου προκύπτουν τα διαγράμματα του ε , του c_{smax}^* , του θ_t , του $f(\varepsilon)$, και του c_y συναρτήσει του χρόνου t για ένα μεγάλο αριθμό σημείων (π.χ 3000).

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Από την εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας της RF-IGC λαμβάνεται το χρωματογράφημα, που παρουσιάζει χαρακτηριστική καμπύλη για το κάθε σύστημα αερίου-στερεού, σχήμα 5.1.

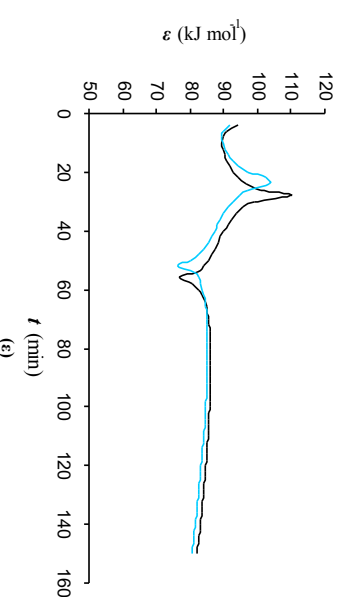
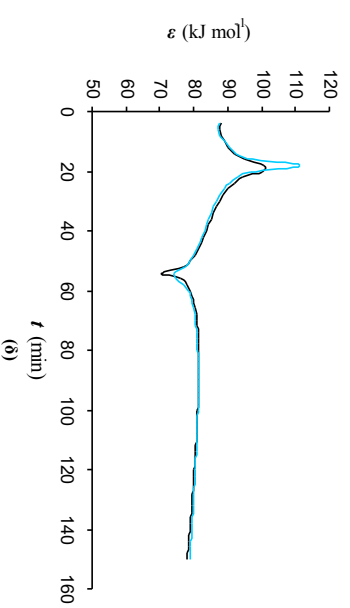
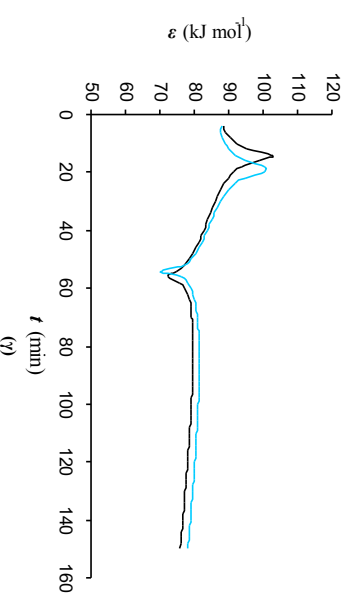
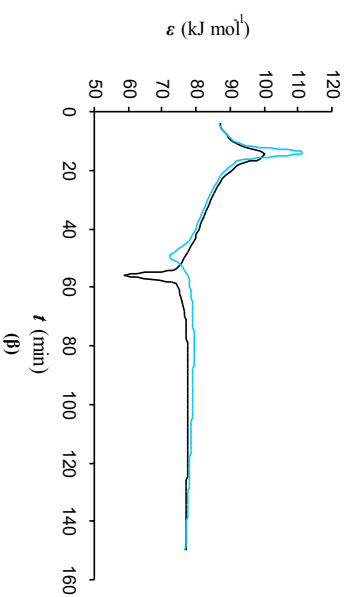
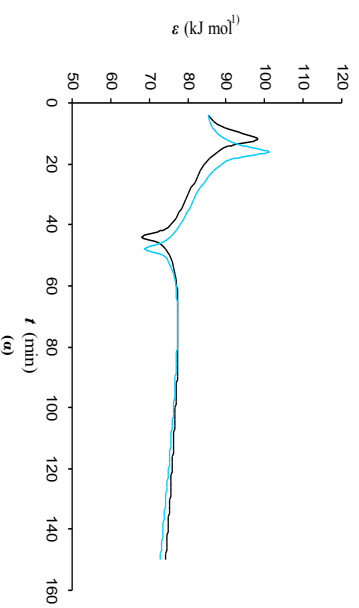


Σχήμα 5.1: Κορυφές δειγματοληψίας (χρωματογράφημα) που ελήφθησαν με τη μέθοδο RF-IGC για το σύστημα C_2H_2/CaO στους 323,2 K, με αναστροφές της ροής του φέροντος αερίου για 10s κάθε 2min. Οι διαταραχές στη ροή του φέροντος αερίου αποτυπώνονται με αρνητικές κορυφές κάτω από την καμπύλη έκλυσης αμέσως προτού το δείγμα των αερίων καταγραφεί ως θετικό χρωματογραφικό σήμα από τον ανιχνευτή

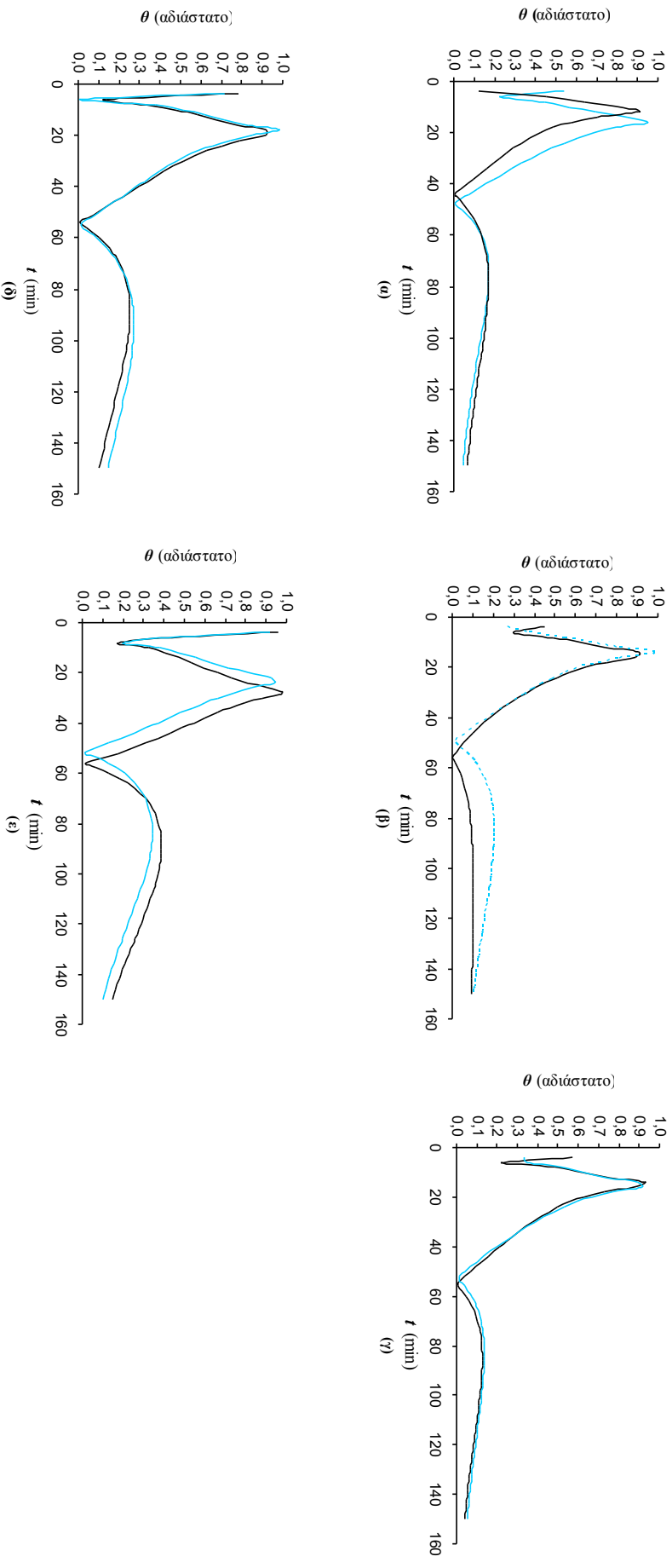
Παρουσιάζονται σε μορφή πινάκων και διαγραμμάτων τα αποτελέσματα της μελέτης των διαφόρων συστημάτων με τη μέθοδο της RF-IGC.

5.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ / ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ Η ΜΗ ΟΖΟΝΤΟΣ

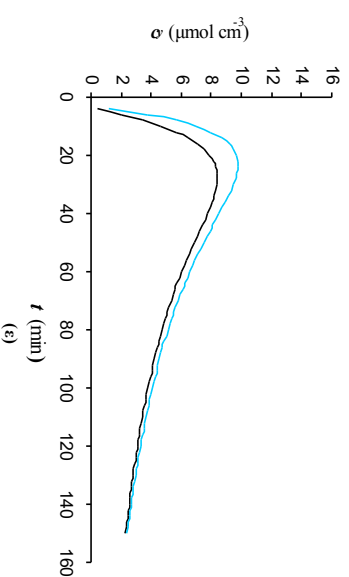
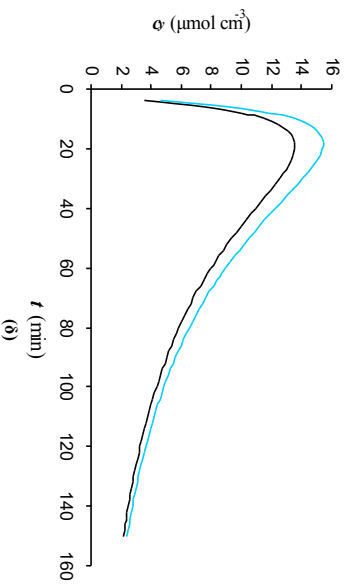
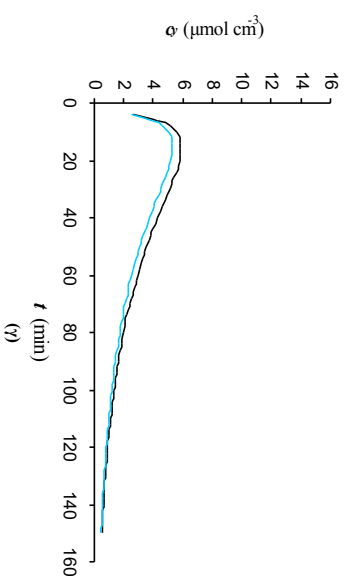
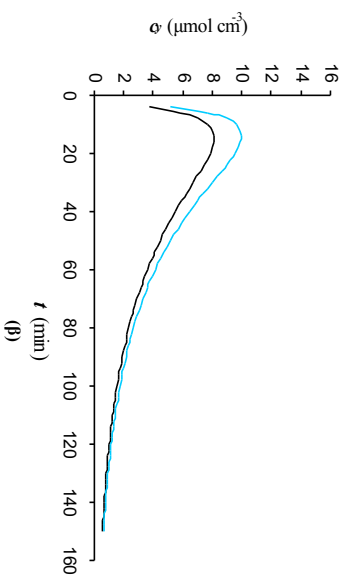
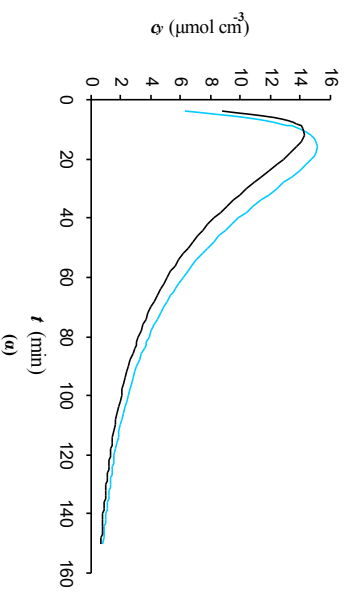
Για τα συστήματα CaO / Αλειφατικός Υδρογονάνθρακας και SiO_2 (M300) / Αλειφατικός Υδρογονάνθρακας, όπου αλειφατικός υδρογονάνθρακας C_xH_y , παρουσία ή απουσία όζοντος (O_3), παρουσιάζονται οι πίνακες αποτελεσμάτων από την επεξεργασία των δεδομένων στο Παράρτημα I, Πίνακες I.7-I.24, σύμφωνα με το πρόγραμμα των μη γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων. Στη συνέχεια παρατίθεται, με μορφή διαγραμμάτων, η χρονική ανάλυση των προσδιορισθέντων φυσικοχημικών μεγεθών που αφορούν στην προσρόφιση.



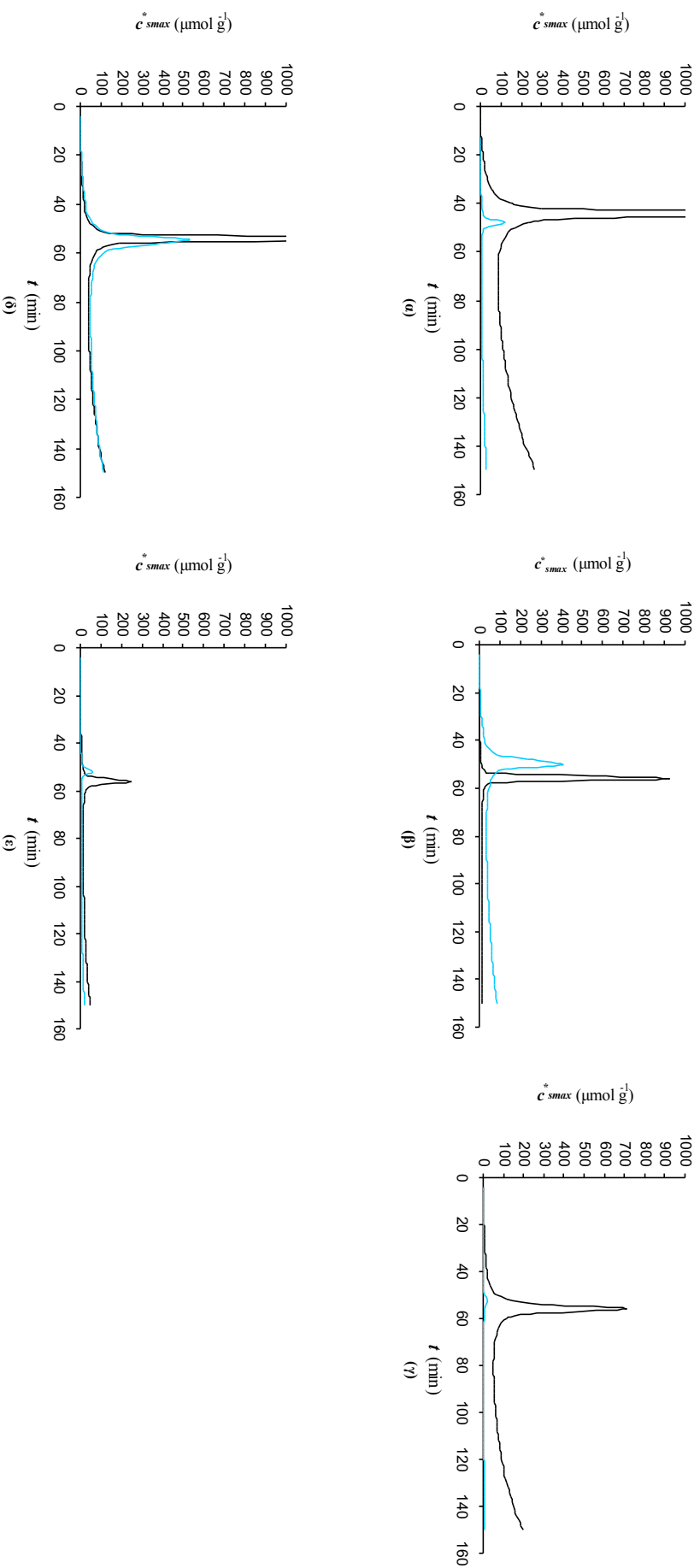
Σχήμα 5.2: Τοπικές ενέργειες προσροφήσεως (ϵ , kJ mol^{-1}) συναρτήσει του χρόνου (t , min), υπολογιζόμενες κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων C_xH_y σε CaO στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (-) του O_3 , όπου: (α) C_2H_2 , (β) C_2H_4 , (γ) C_2H_6 , (δ) C_3H_6 και (ε) $1\text{-C}_4\text{H}_8$



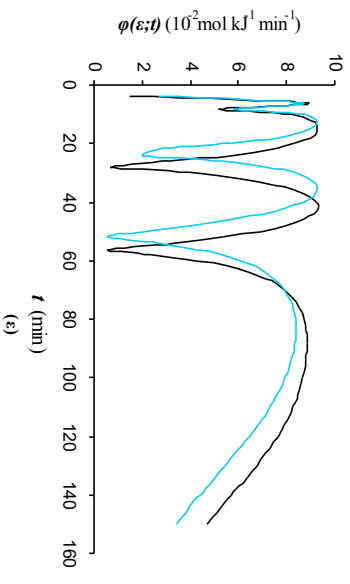
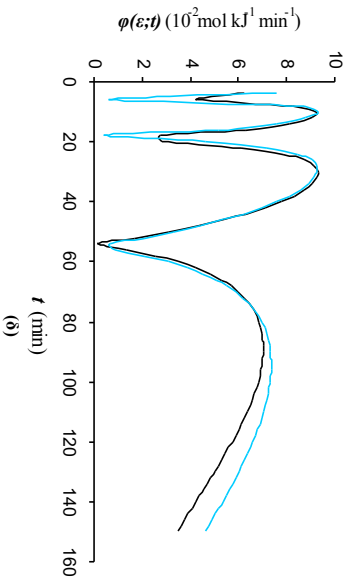
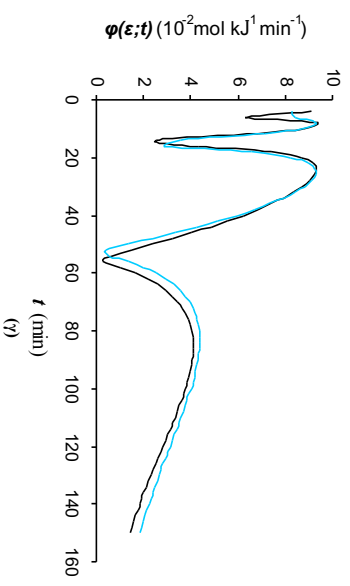
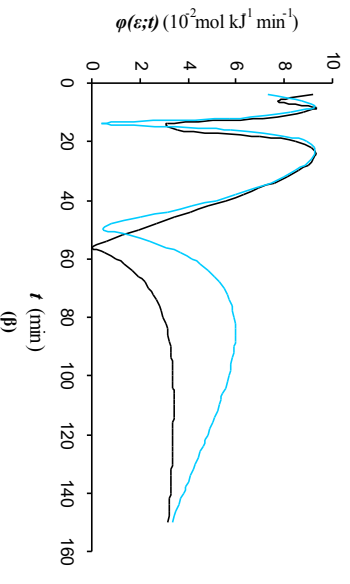
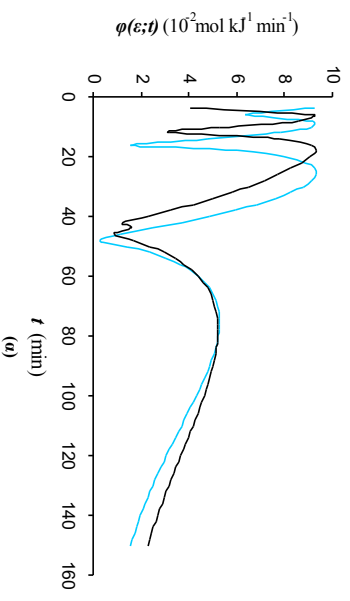
Σχήμα 5.3: Τοπικές ισόθερμοι προσροφήσεως (θ , dimensionless) συναρτήσει του χρόνου (t , min), υπολογιζόμενες κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων CxHy σε CaO στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (-) του O_3 , όπου: (α) C_2H_2 , (β) C_2H_4 , (γ) C_2H_6 , (δ) C_3H_6 και (ε) 1-C₄H₈



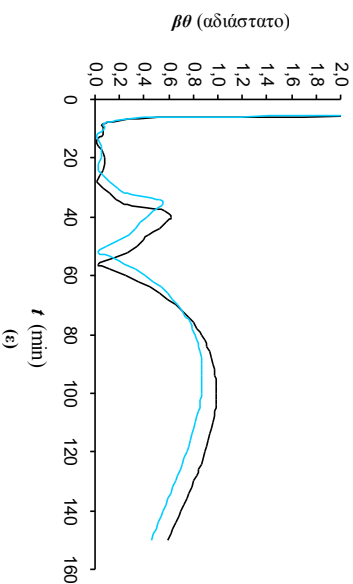
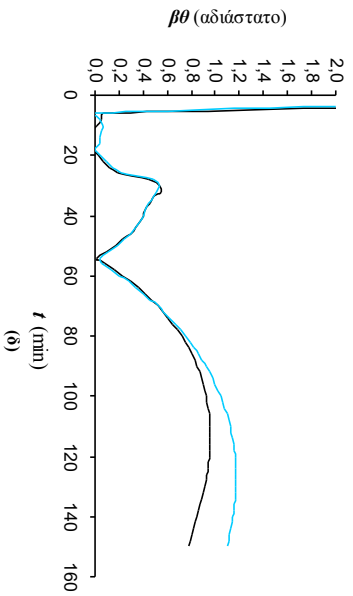
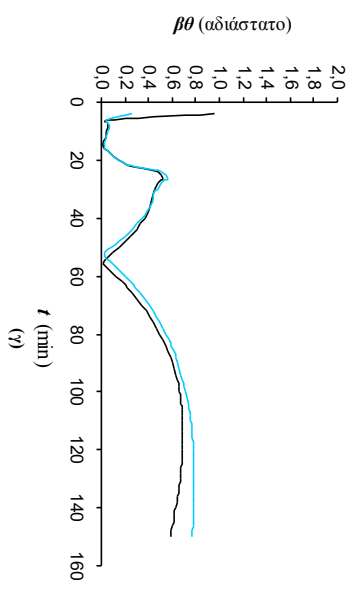
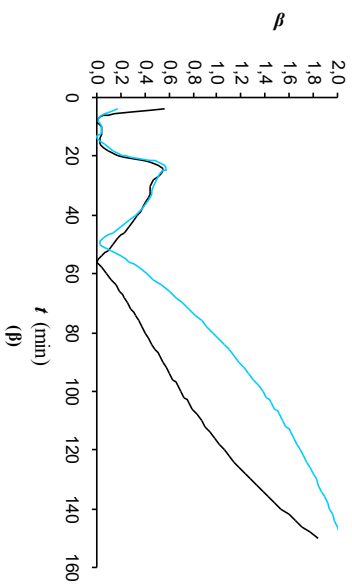
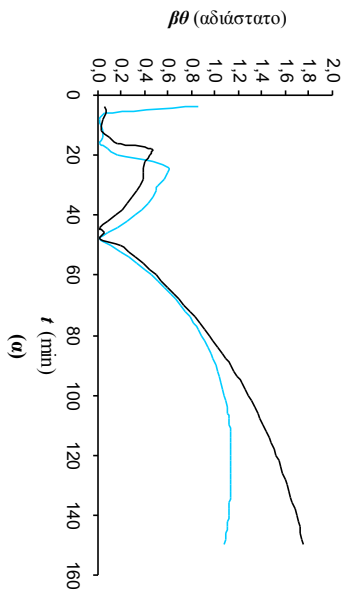
Σχήμα 5.4: Συγκεντρώσεις των αερίων υδρογονανθράκων κατά μήκος της συνεταγμένης γ (C_p , $\mu\text{mol cm}^{-3}$) συναρτήσει του χρόνου (t , min), υπολογιζόμενες κατά την επιδραση αερίων υδρογονανθράκων **CxHy σε CaO** στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (-) του **O₃**, όπου: (α) C₂H₂, (β) C₂H₄, (γ) C₂H₆, (δ) C₃H₆ και (ε) 1-C₄H₈



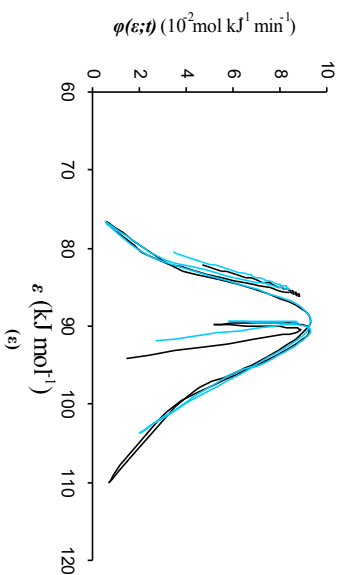
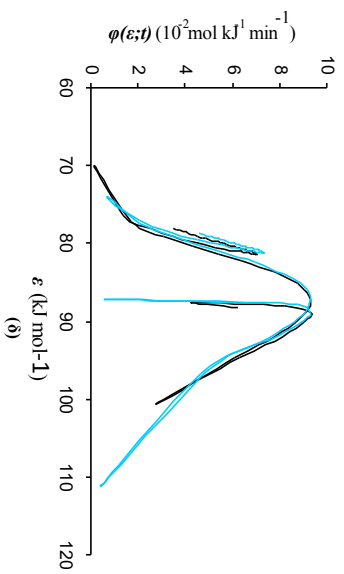
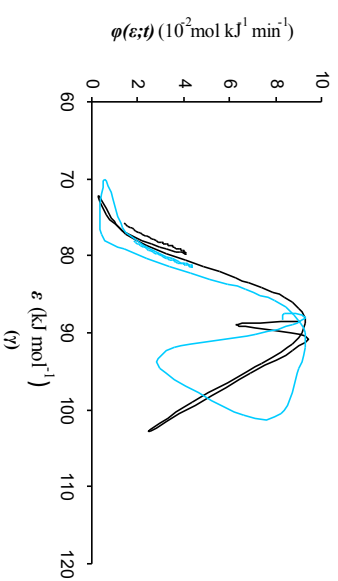
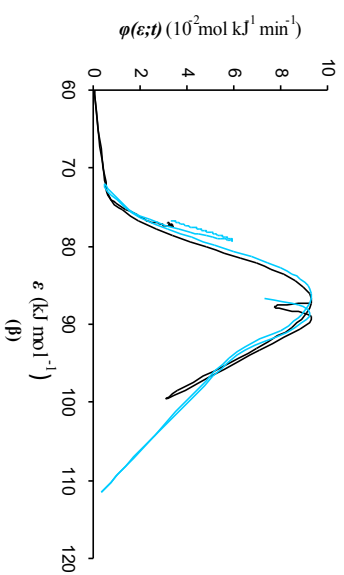
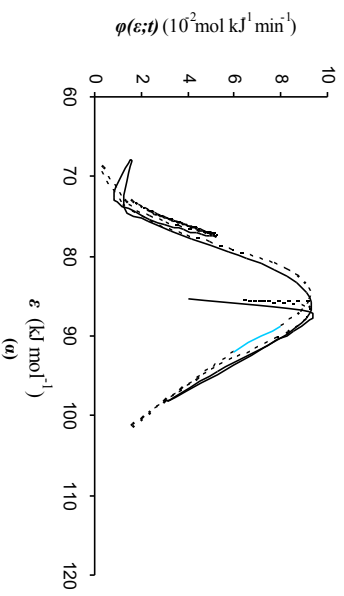
Σχήμα 5.5: Μέγιστες τοπικές μονοστρωματικές συγκεντρώσεις (c^*_{smax} , $\mu\text{mol g}^{-1}$) συναρτήσει του χρόνου (t , min), υπολογιζόμενες κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων **CxHy σε CaO** στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (-) του **O₃**, όπου: (α) C₂H₂, (β) C₂H₄, (γ) C₂H₆, (δ) C₃H₆ και (ε) 1-C₄H₈



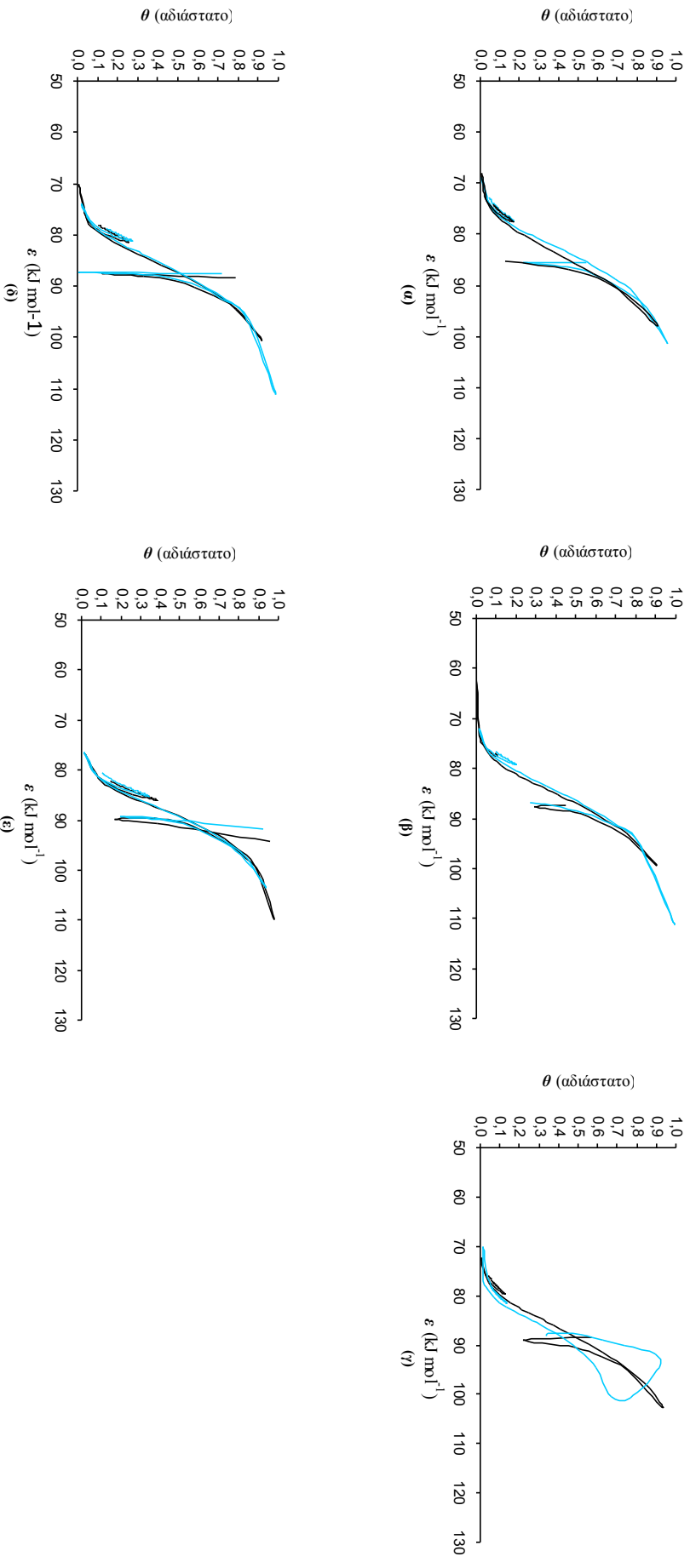
Σχήμα 5.6: Συνάρτησεις κατανομής των ενεργειών προσροφήσεως ($\phi(\varepsilon;t)$, $10^{-2} \text{ mol KJ}^{-1} \text{ min}^{-1}$) συναρτήσει του χρόνου (t , min), υπολογιζόμενες κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων **CxHy σε CaO** στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (+) του **O₃**, όπου: (α) C₂H₂, (β) C₂H₄, (γ) C₂H₆, (δ) C₃H₆ και (ε) 1-C₄H₈



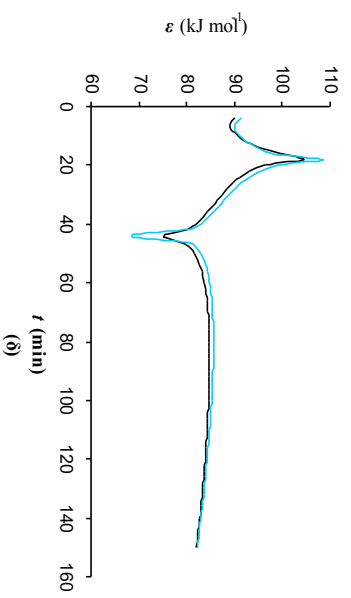
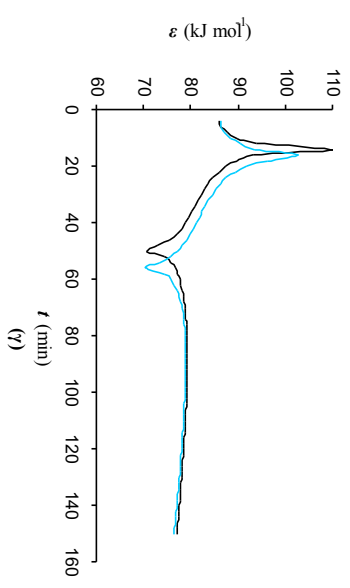
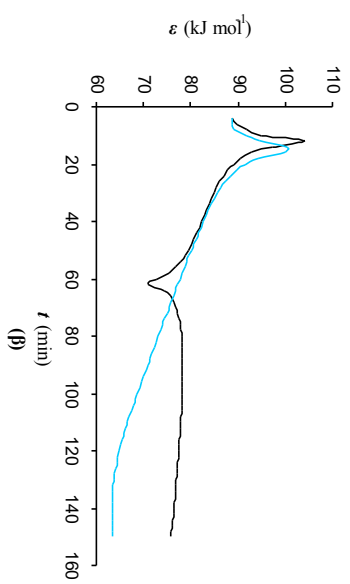
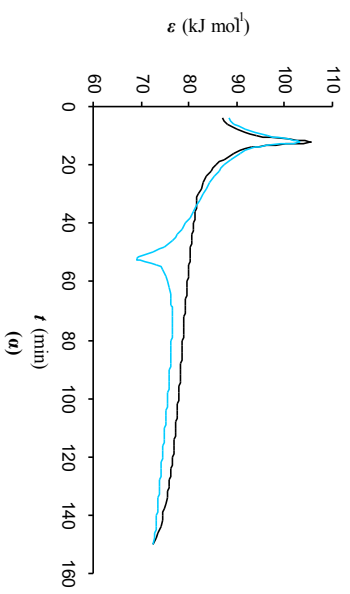
Σχήμα 5.7: Το αδιάστατο γνώμενο ($\beta\theta$) συναρτήσει του χρόνου (t , min), υπολογιζόμενο κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων $CxHy$ σε CaO στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (-) του O_3 , όπου: (α) C_2H_2 , (β) C_2H_4 , (γ) C_2H_6 , (δ) C_3H_6 και (ε) $1-C_4H_8$



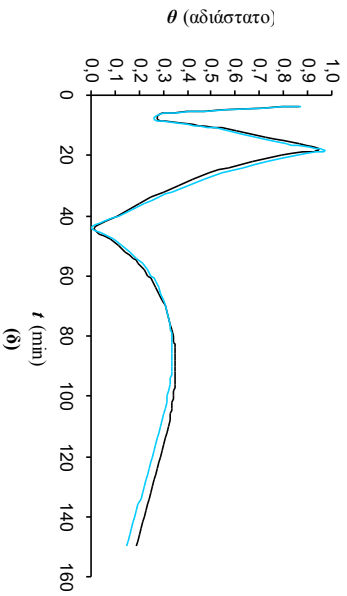
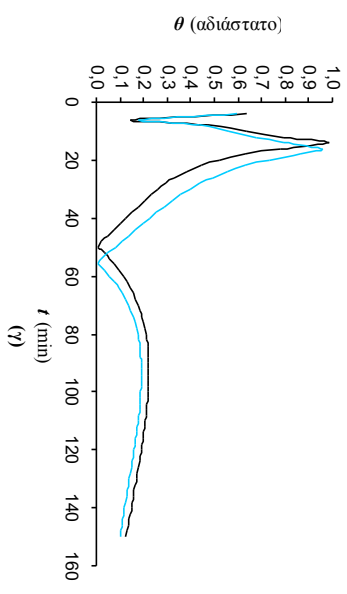
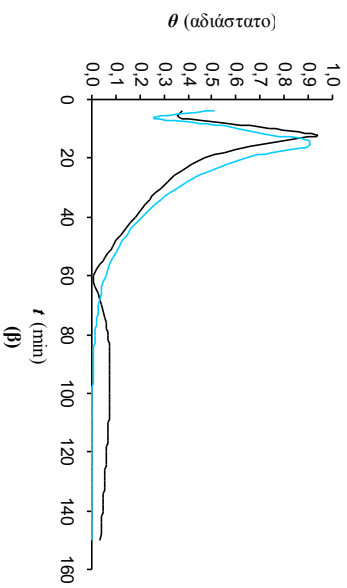
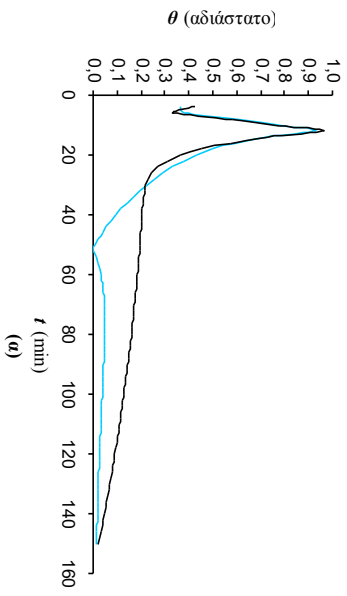
Σχήμα 5.8: Συνάρτησεις κατανομής των ενεργειών προσροφήσεως ($\varphi(\varepsilon;t)$, $10^2 \text{ mol KJ}^{-1} \text{ min}^{-1}$) σε σχέση με τις τοπικές ενέργειες προσροφήσεως (ε , kJ mol^{-1}), υπολογιζόμενες κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων **C₂H₄** σε **CaO** στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (-) του **O₃**, όπου: (α) C₂H₂, (β) C₂H₄, (γ) C₂H₆, (δ) C₃H₆ και (ε) 1-C₄H₈



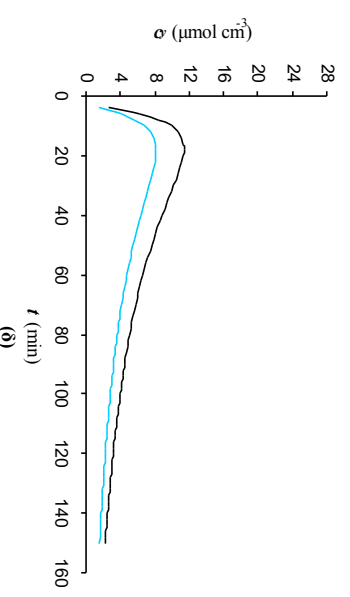
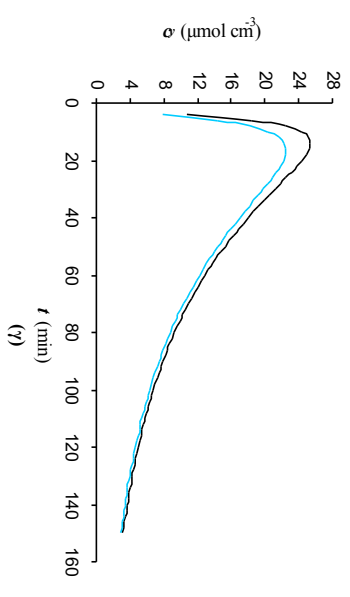
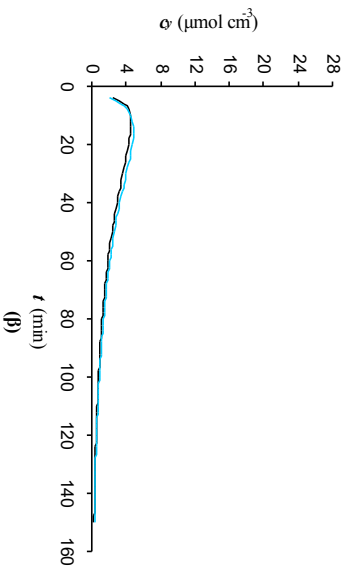
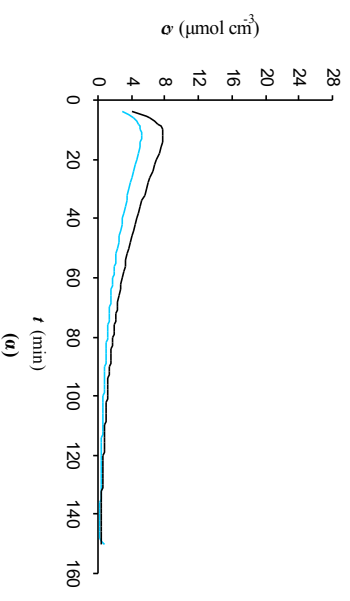
Σχήμα 5.9: Τοπικές ισόθερμοι προσροφήσεως (θ , dimensionless) συναρτήσει των τοπικών ενεργειών προσροφήσεως (ϵ , kJ mol^{-1}), υπολογιζόμενες κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων **CxHy σε CaO** στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (\rightarrow) του **O₃**, όπου: (α) C₂H₂, (β) C₂H₄, (γ) C₂H₆, (δ) C₃H₆ και (ε) 1-C₄H₈



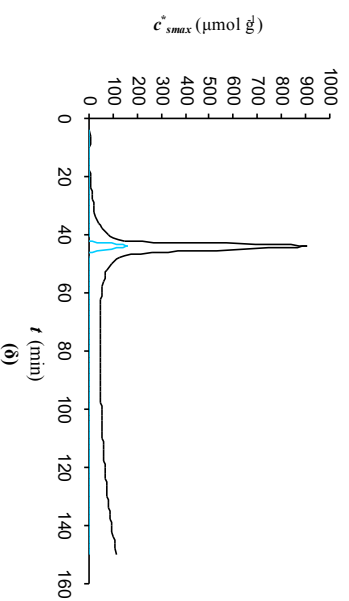
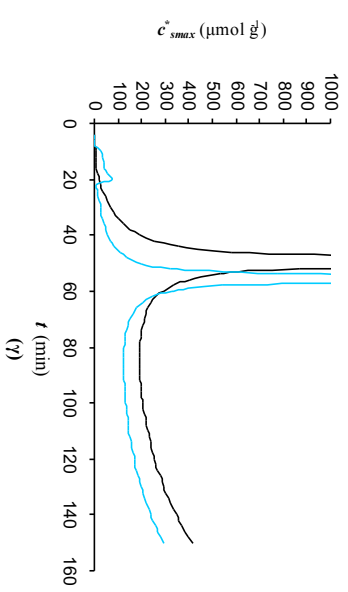
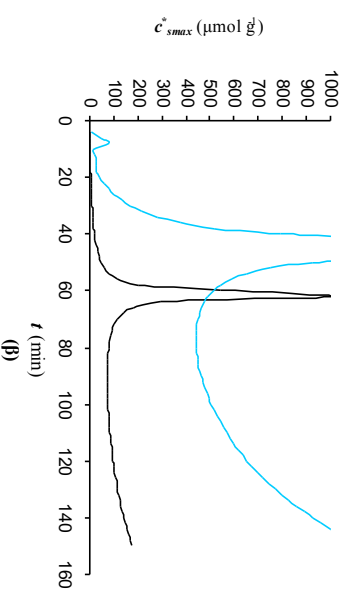
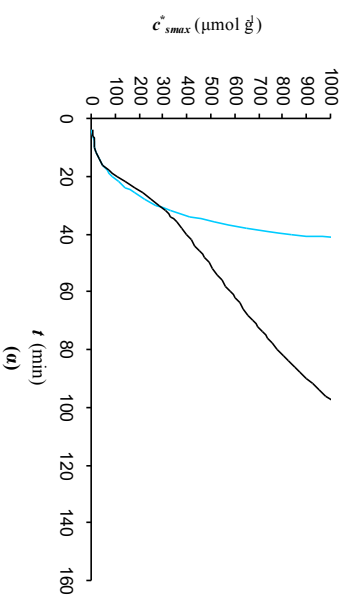
Σχήμα 5.10: Τοπικές ενέργειες προσροφήσεως (ϵ , kJ mol^{-1}) συναρτήσει του χρόνου (t , min), υπολογιζόμενες κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων **CxHy** σε **SiO₂** (M300) στους 323,2 K, με παρουσία (-) ή απουσία (-) του **O₃**, όπου: (α) **C₂H₂**, (β) **C₂H₄**, (γ) και (δ) **1-C₄H₈**



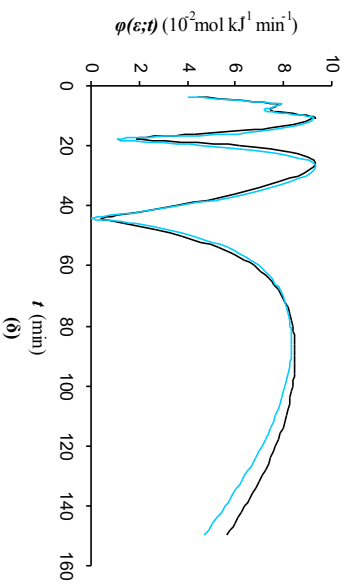
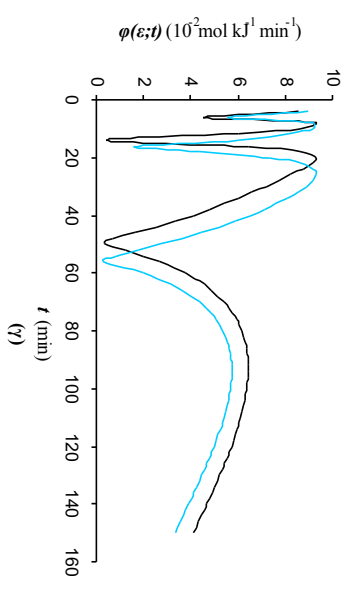
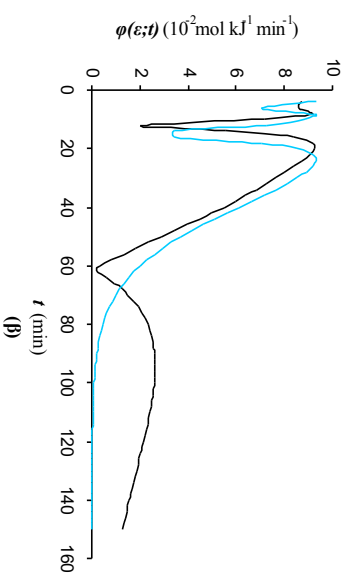
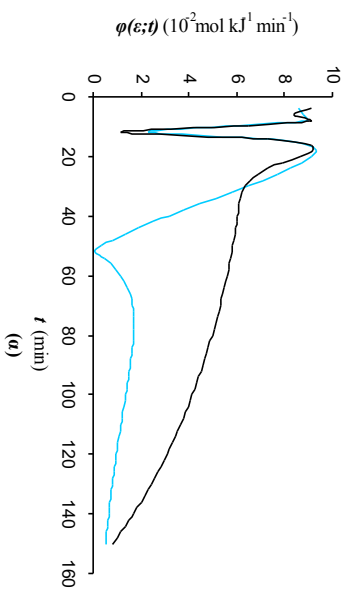
Σχήμα 5.11: Τοπικές ισόθερμιο προσροφήσεως (θ , αδιάστατο) συναρτήσει του χρόνου (t , min), υπολογιζόμενες κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων C_2H_2 σε SiO_2 (M300) στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (-) του O_3 , όπου: (α) C_2H_2 , (β) C_2H_4 , (γ) και (δ) $1-C_4H_8$



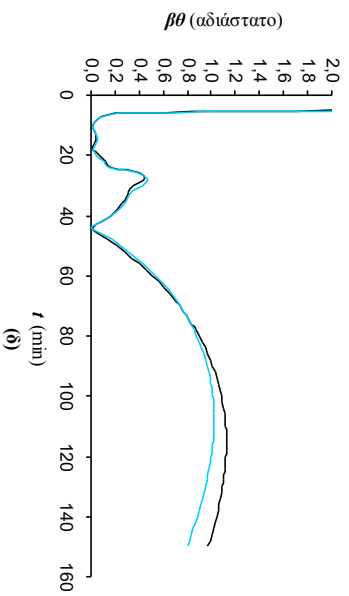
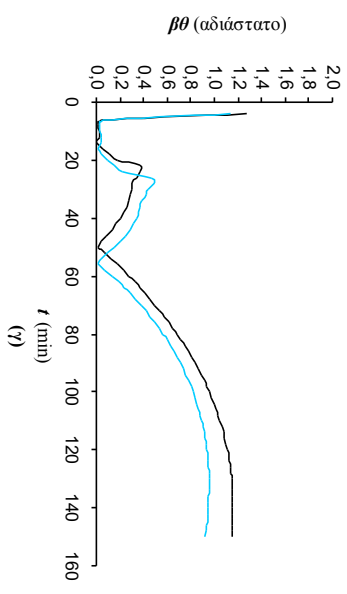
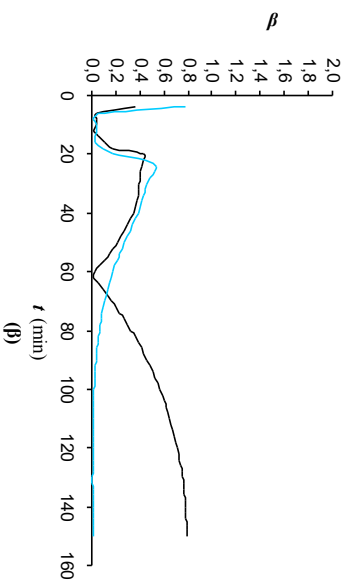
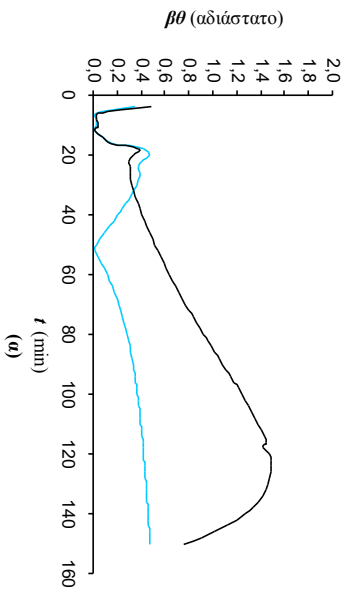
Σχήμα 5.12: Συγκεντρώσεις των αερίων υδρογονανθράκων κατά μήκος της συντεταγμένης γ (C_2 , $\mu\text{mol cm}^{-3}$) συναρτήσει του χρόνου (t , min), υπολογιζόμενες κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων $CxHy$ σε SiO_2 (M300) στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (-) του O_3 : (α) C_2H_4 , (β) C_2H_2 , (γ) C_2H_4 , (δ) και (δ) $1-C_4H_8$



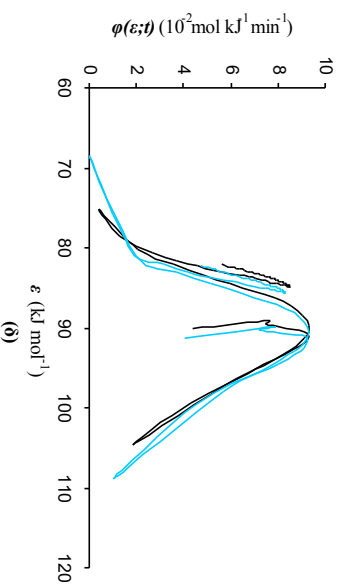
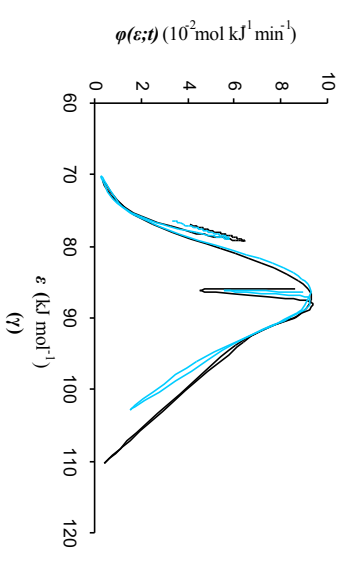
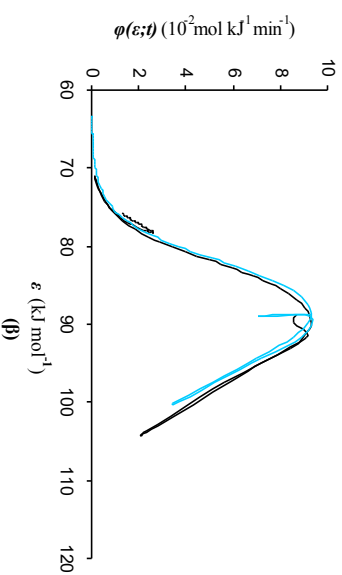
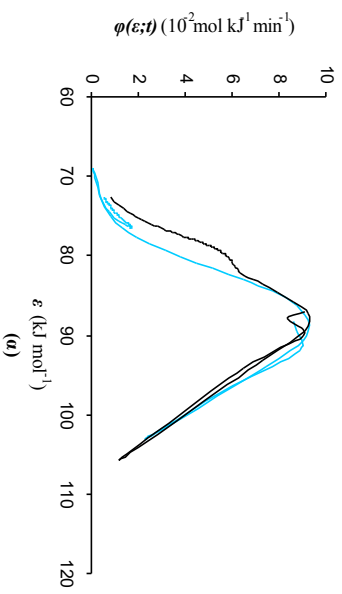
Σχήμα 5.13: Μέγιστες τοπικές μονοστρωματικές συγκεντρώσεις (c_{smax}^* , $\mu\text{mol g}^{-1}$) συναρτήσει του χρόνου (t , min), υπολογιζόμενες κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων **C₂H₂ σε SiO₂ (M300)** στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (-) του **O₃**, όπου: (α) C₂H₂, (β) C₂H₄, (γ) και (δ) 1-C₄H₈



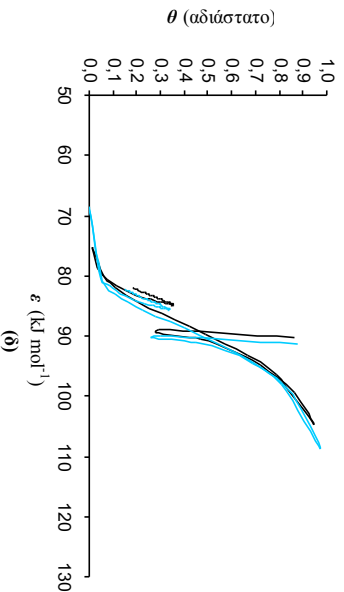
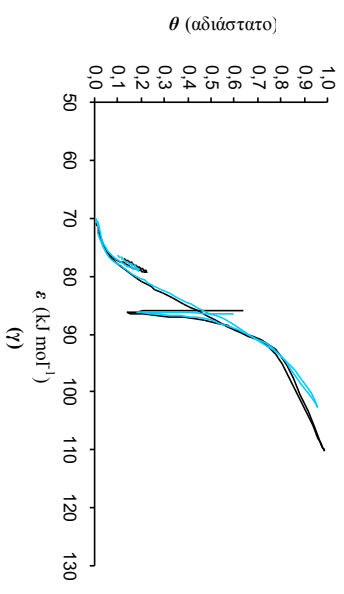
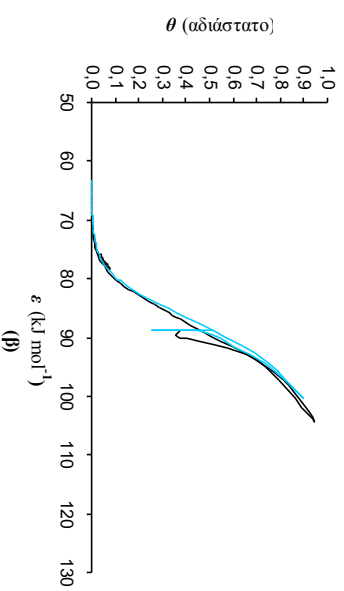
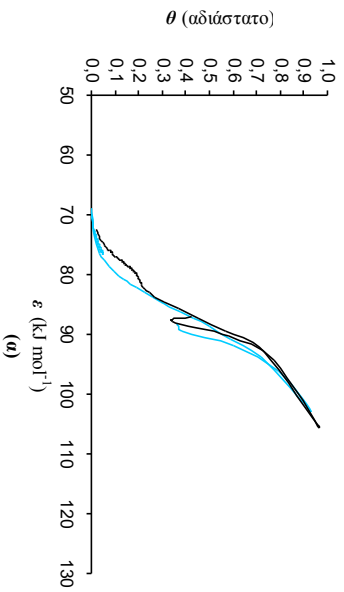
Σχήμα 5.14: Συναρτησεις κατανομής των ενεργειών προσροφήσεως ($\phi(\varepsilon;t)$, $10^{-2}\text{mol KJ}^{-1}\text{min}^{-1}$) συναρτήσει του χρόνου (t , min), υπολογιζόμενες κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων **CxHy σε SiO₂ (M300)** στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (+) του **O₃**, όπου: (α) C₂H₂, (β) C₂H₄, (γ) και (δ) 1-C₄H₈



Σχήμα 5.15: Το αδιάστατο γινόμενο ($\beta\theta$) συναρτήσει του χρόνου (t , min), υπολογιζόμενο κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων C_xH_y σε SiO_2 (M300) στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (-) του O_3 , όπου: (α) C_2H_2 , (β) C_2H_4 , (γ) και (δ) $1-C_4H_8$

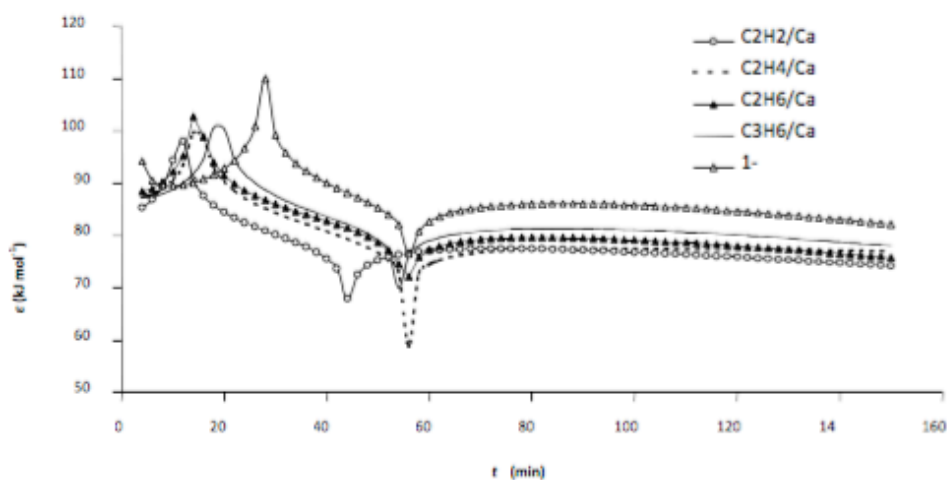


Σχήμα 5.16: Συνισθησείς κατανομής των ενεργειών προσροφήσεως ($\varphi(\varepsilon;t)$, $10^{-2} \text{ mol KJ}^{-1} \text{ min}^{-1}$) σε σχέση με τις τοπικές ενέργειες προσροφήσεως (ε , kJ mol^{-1}), υπολογιζόμενες κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων C_xH_y σε SiO_2 (M300) στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (-) του O_3 , όπου: (α) C_2H_2 , (β) C_2H_4 , (γ) και (δ) $1-\text{C}_4\text{H}_8$

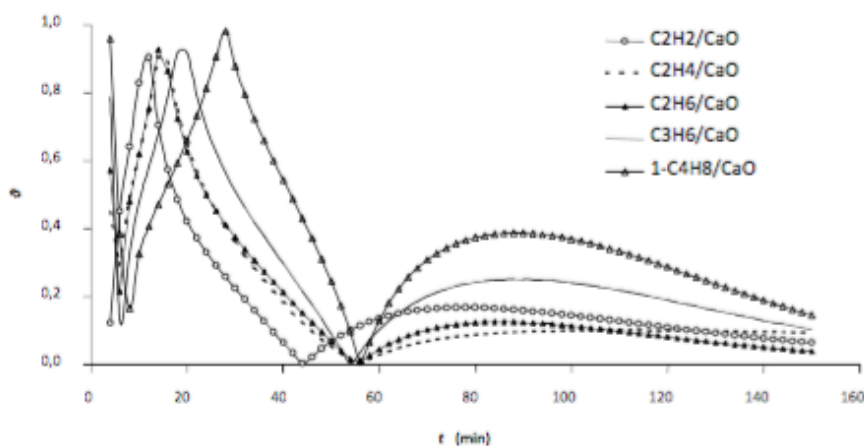


Σχήμα 5.17: Τοπικές ισόθερμοι προσροφήσεως (θ , αδιάστατο) συναρτήσει των τοπικών ενεργειών προσροφήσεως (ϵ , kJ mol^{-1}), υπολογιζόμενες κατά την επίδραση αερίων υδρογονανθράκων **CxHy σε SiO₂ (M300)** στους 323,2 K, απουσία (-) ή παρουσία (-) του **O₃**, όπου: (α) C₂H₂, (β) C₂H₄, (γ) και (δ) 1-C₄H₈

Η καμπύλη συσχέτισης της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως, ε , όπως επίσης και της τοπικής ισόθερμου προσροφήσεως, θ , σε σχέση με το χρόνο, t , παρουσιάζει ανάλογη μορφή, όπου τα μέγιστα και τα ελάχιστα τους παρατηρούνται στους ίδιους χρόνους (Metaxa et al., 2009). Εκεί που προκύπτουν οι ελάχιστες τιμές σημαίνει ότι στον χρόνο αυτό ολοκληρώνεται η μονοστρωματική κάλυψη, εξαρτωμένου από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα, που έχει στο μόριό του το προσροφούμενο αέριο.



(α)



(β)

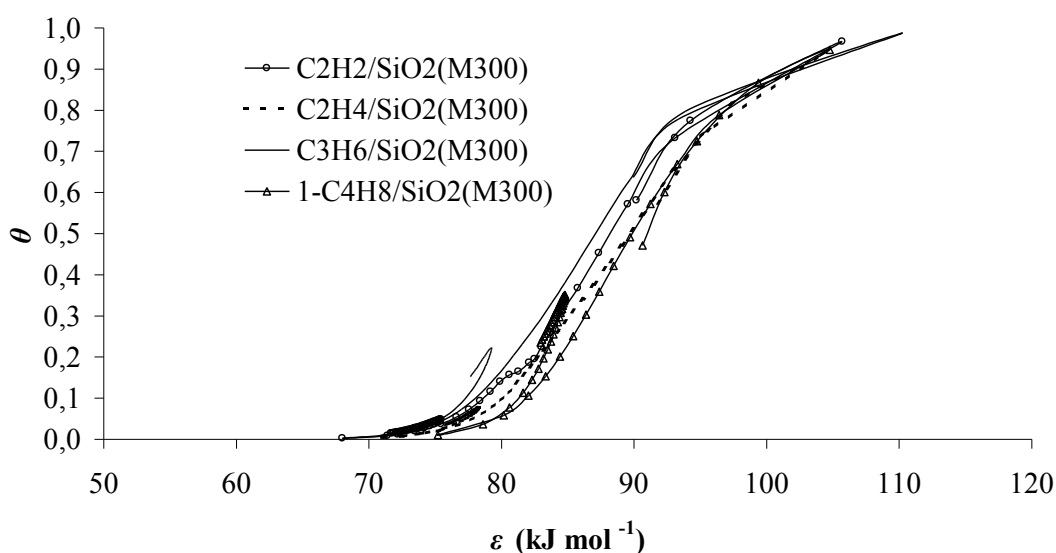
Σχήμα 5.18: - (α) Τοπική ενέργεια προσροφήσεως ε , (β) Τοπική ισόθερμος προσροφήσεως θ συναρτήσει του χρόνου t για τα συστήματα $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CaO}$, $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CaO}$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CaO}$, $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CaO}$, $1-\text{C}_4\text{H}_8/\text{CaO}$ στους $323,2\text{ K}$

Παρατηρείται επίσης ότι, την ίδια χρονική στιγμή που παρουσιάζεται το μέγιστο της καμπύλης $\varepsilon=f(t)$, εμφανίζεται ελάχιστο στο διάγραμμα της χρονικής κατανομής της

ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$, για το ίδιο σύστημα, λόγω του ότι η πιθανότητα ύπαρξης κέντρων με τη μέγιστη ενέργεια είναι πολύ μικρή.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η μορφή των καμπυλών αυτών είναι ανεξάρτητη από το εξεταζόμενο σύστημα, διαφέρουν όμως οι τιμές της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως, ε , και τοπικής ισόθερμου προσρόφησης, θ .

Κατά τη συσχέτιση της τοπικής ισόθερμου, θ , με την τοπική ενέργεια προσροφήσεως, ε , προκύπτει ομοιότητα με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της μεθόδου Adamson και Ling (Rudzinski & Ling, 1992). Το σημείο καμπής παρουσιάζεται στο $\theta = 0,5$ αλλά αντιστοιχεί σε διαφορετική τιμή ενέργειας για τους διάφορους υδρογονάνθρακες, παρουσία ή απουσία του όζοντος.

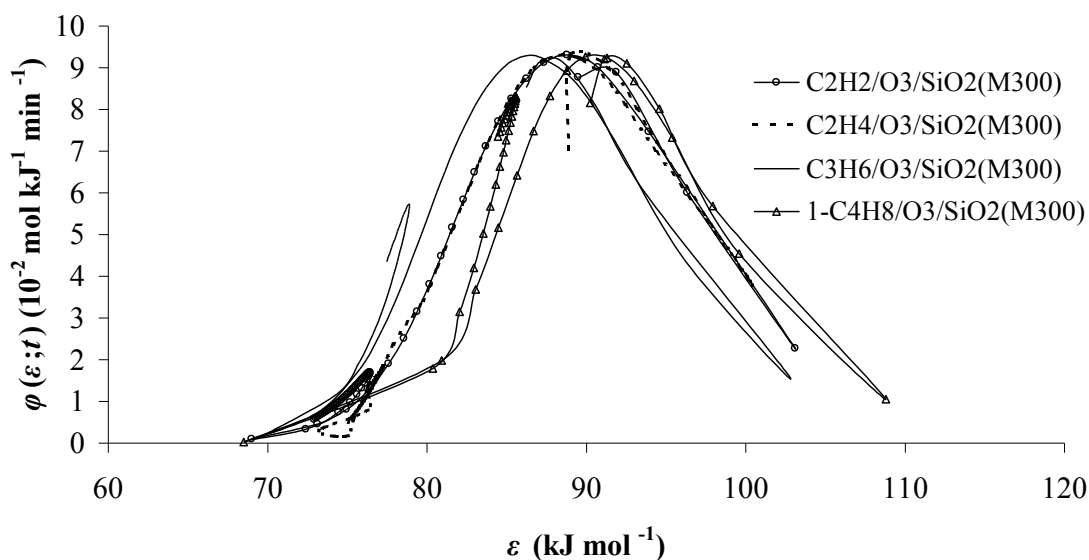


Σχήμα 5.19: Τοπική ισόθερμος προσροφήσεως θ συναρτήσει της ενέργειας προσροφήσεως ε για τα συστήματα C_2H_2/SiO_2 (M300), C_2H_4/SiO_2 (M300), C_2H_6/SiO_2 (M300), C_3H_6/SiO_2 (M300), $1-C_4H_8/SiO_2$ (M300) στους 323,2 K

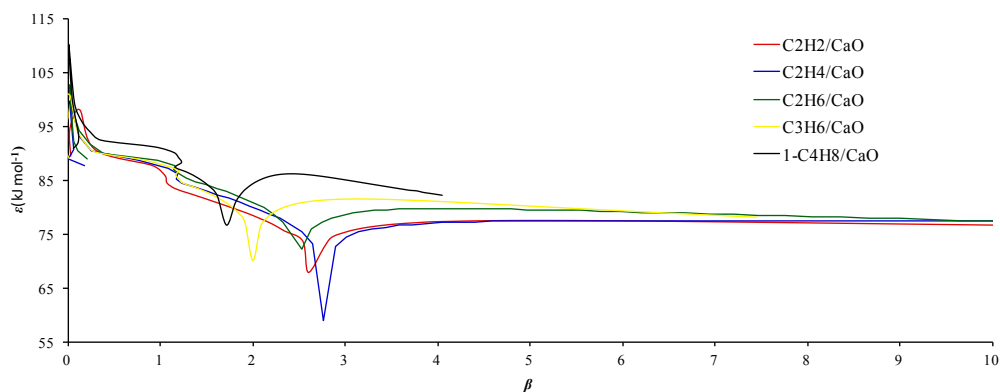
Στη συσχέτιση της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$, με την ενέργεια προσροφήσεως, ε , Σχήμα 5.20(α), η προκύπτουσα καμπύλη έχει τη μορφή κανονικής συνάρτησης (Gauss), με τη χρονικώς αρχική περιοχή (A) και τη χρονικώς τελική περιοχή (C) να απέχουν ελάχιστα από την κεντρική (B).

Η ενέργεια προσροφήσεως, ε , αποτελεί γενικά μέτρο των αλληλεπιδράσεων αερίου ρύπου – στερεού προσροφητή και αντιστοιχεί σε χημειορόφηση, με τυχαία κατανομή των ενεργών κέντρων. Η ενέργεια λόγω πλευρικών αλληλεπιδράσεων, β , αντιστοιχεί σε δυνάμεις Van der Waals και σε σχηματισμό νησίδων (κηλίδων) για τα ενεργά κέντρα.

Από τη συσχέτιση ε με β προκύπτει ότι αυξανόμενου του β ελαττώνεται το ε , Σχήμα 5.20(β). Όσο περισσότερο εμφανίζονται δυνάμεις Van der Waals τόσο ελαττώνεται η χημειορόφηση ως μία steady state για το ε (Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, 2007).



(α)

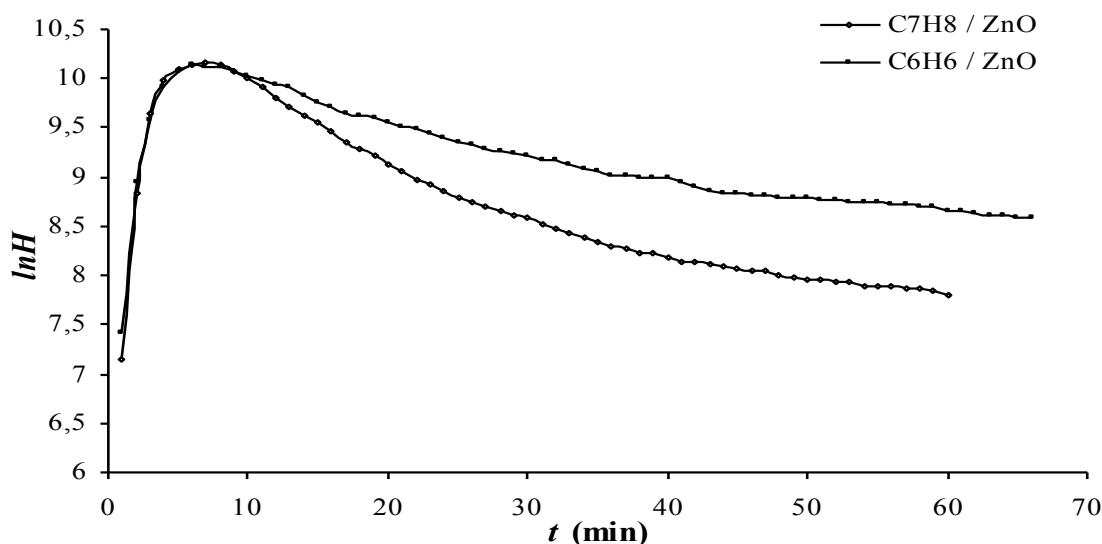


(β)

Σχήμα 5.20: (α) Συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως $\varphi(\varepsilon; t)$ σε σχέση με την ενέργεια προσροφήσεως, ε , για τα συστήματα $\text{C}_2\text{H}_2 / \text{O}_3 / \text{SiO}_2(\text{M300})$, $\text{C}_2\text{H}_4 / \text{O}_3 / \text{SiO}_2(\text{M300})$, $\text{C}_2\text{H}_6 / \text{O}_3 / \text{SiO}_2(\text{M300})$, $\text{C}_3\text{H}_6 / \text{O}_3 / \text{SiO}_2(\text{M300})$, $1\text{-C}_4\text{H}_8 / \text{O}_3 / \text{SiO}_2(\text{M300})$ στους 323,2 K. (β) Ενέργεια προσροφήσεως, ε , συναρτήσει της ενέργειας προσροφήσεως λόγω πλευρικών αλληλεπιδράσεων, β , για τα συστήματα $\text{C}_2\text{H}_2 / \text{CaO}$, $\text{C}_2\text{H}_4 / \text{CaO}$, $\text{C}_2\text{H}_6 / \text{CaO}$, $\text{C}_3\text{H}_6 / \text{CaO}$, $1\text{-C}_4\text{H}_8 / \text{CaO}$, στους 323,2 K

5.2 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ / ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ Ή ΜΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Από το διάγραμμα $\ln H = f(t)$ προκύπτει η λεγόμενη «ζώνη διάχυσης», όπως εμφανίζεται στο Σχήμα 5.21, για τα συστήματα C_6H_6 / ZnO και C_7H_8 / ZnO . Όπως αναφέρεται στο ειδικό θεωρητικό μέρος (κεφάλαιο Β.2), η «ζώνη διάχυσης» προσεγγίζεται μαθηματικά ως αλγεβρικό άθροισμα εκθετικών συναρτήσεων του χρόνου. Από αυτήν προκύπτουν στη συνέχεια όλες οι φυσικοχημικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν τις αλληλεπιδράσεις των αερίων/στερεών σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα.



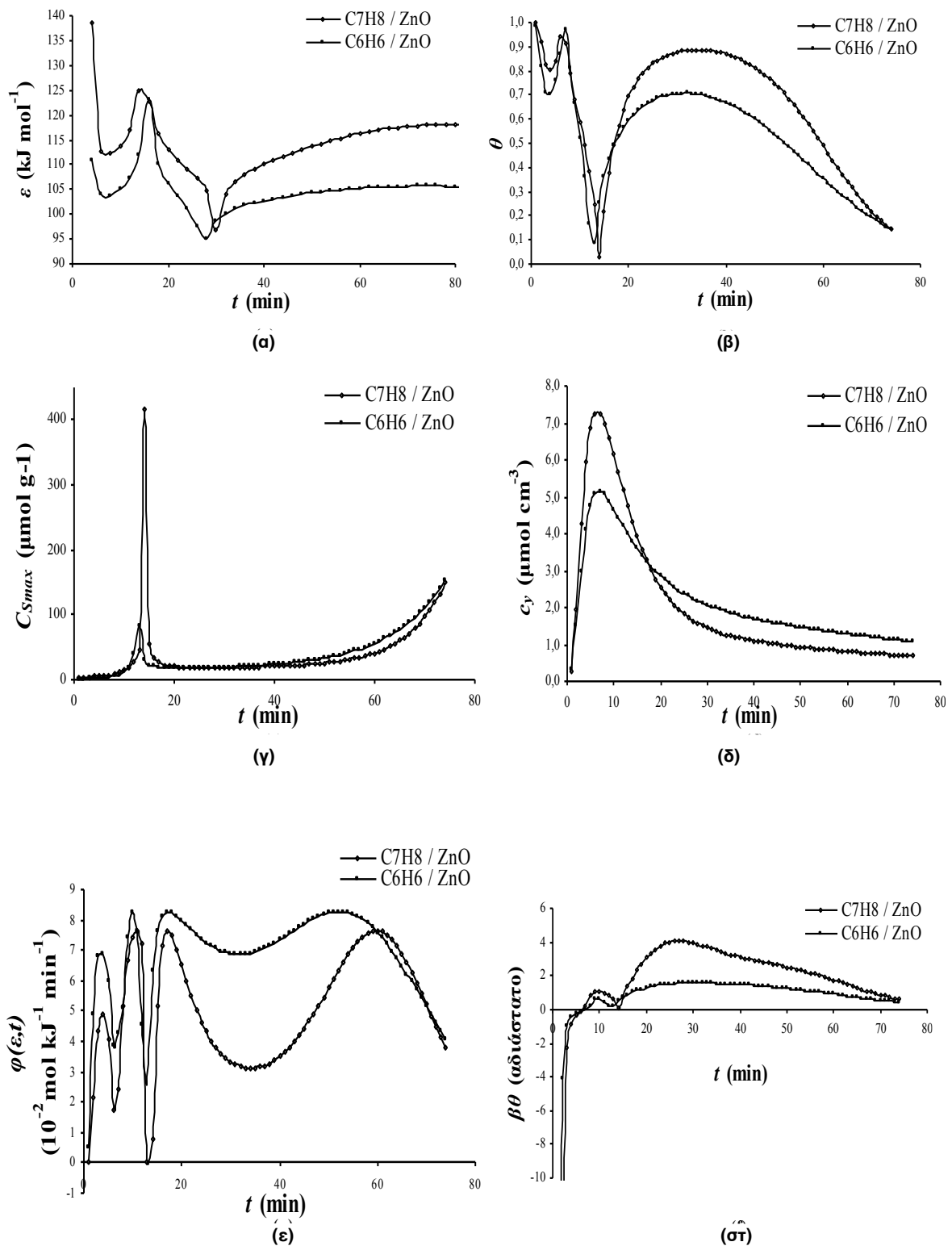
Σχήμα 5.21: Ζώνες διάχυσης για τα συστήματα C_6H_6 / ZnO και C_7H_8 / ZnO , στους 363,2 K και 393,2 K, αντίστοιχα

Από την εκτέλεση του προτεινόμενου υπολογιστικού προγράμματος προκύπτουν τα αποτελέσματα της **χρονικής ανάλυσης (Time-Resolved)** των φυσικοχημικών μεγεθών για τα παραπάνω συστήματα, όπως εμφανίζονται στους πίνακες I.25 και I.26 του Παραρτήματος I.

Στα επόμενα συγκριτικά σχήματα παρουσιάζονται:

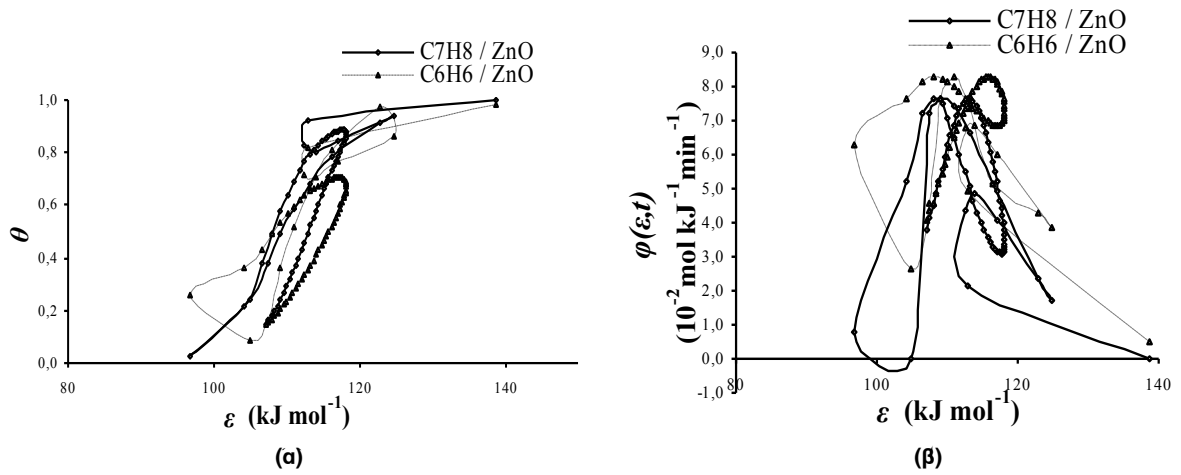
- η χρονική εξάρτηση των διαφόρων φυσικοχημικών μεγεθών για τα παραπάνω συστήματα
- οι συσχετίσεις της τοπικής ισόθερμου προσροφήσεως, θ , και της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως $\varphi(\varepsilon, t)$ με την ενέργεια προσροφήσεως, ε

- οι συσχετίσεις της ενέργειας προσροφήσεως, ε , της τοπικής ισόθερμου προσροφήσεως, θ , και της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως $\varphi(\varepsilon,t)$ με την ενέργεια των πλευρικών αλληλεπιδράσεων, β , για τα ανωτέρω εξεταζόμενα συστήματα

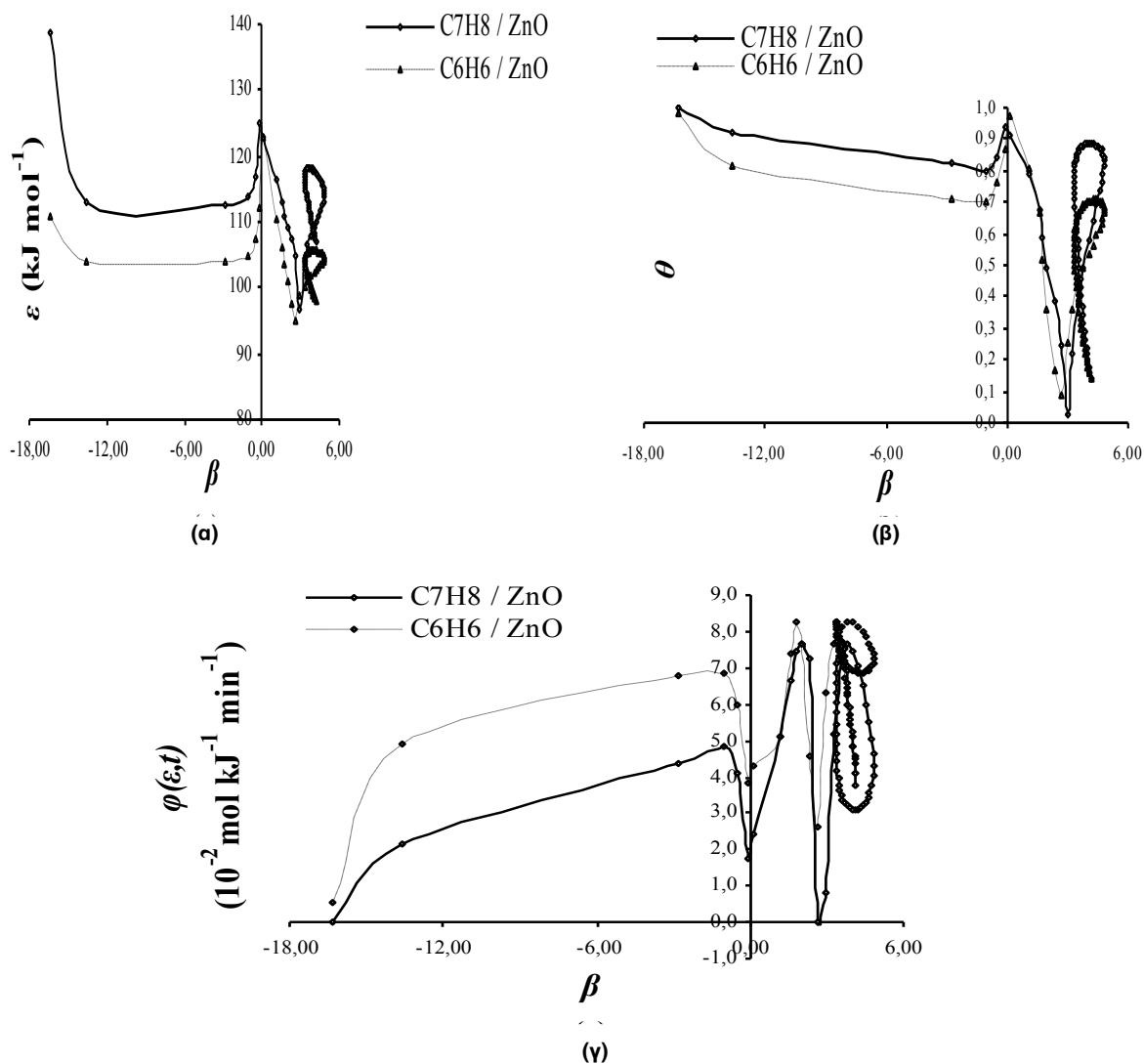


Σχήμα 5.22: Χρονική ανάλυση: (α) της τοπικής ενέργειας προσρόφησης, ε , (β) της τοπικής ισόθερμου προσροφήσεως, θ , (γ) της μονοστρωματικής χωρητικότητας, c_{smax}^* , (δ) της μη-

προσροφημένης συγκέντρωσης του αερίου ρύπου, c_p , (ε) της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσρόφησης, $\varphi(\varepsilon, t)$ και (στ) της ενέργειας των πλευρικών αλληλεπιδράσεων, $\beta\theta$, για τα συστήματα C_6H_6 / ZnO και C_7H_8 / ZnO , στους 363,2 K και 393,2 K αντίστοιχα

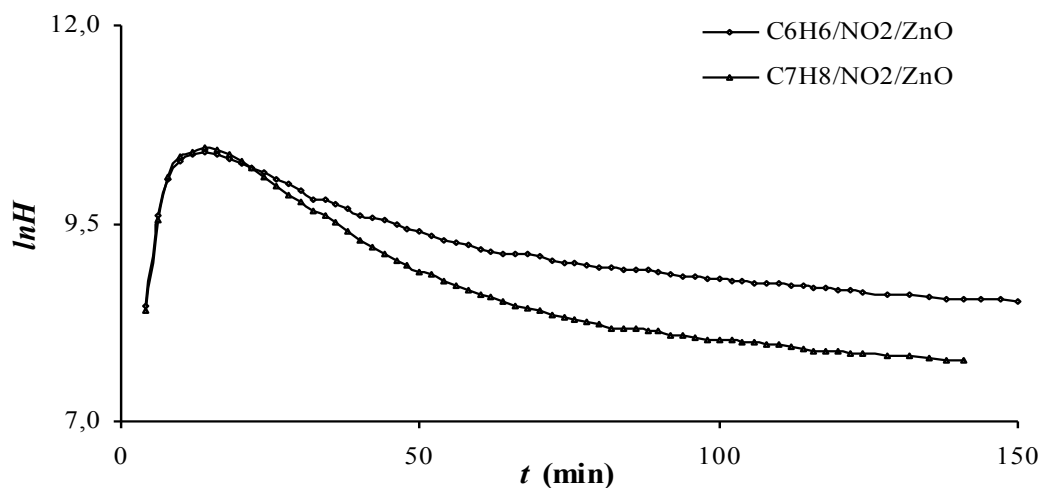


Σχήμα 5.23: (α) Τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, θ , ως συνάρτηση της ενέργειας προσροφήσεως, ε , και (β) Συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως $\varphi(\varepsilon, t)$ σε σχέση με την ενέργεια προσροφήσεως, ε , για τα συστήματα C_6H_6 / ZnO και C_7H_8 / ZnO , στους 363,2 K και 393,2 K αντίστοιχα



Σχήμα 5.24: (α) Τοπική ενέργεια προσροφήσεως, ε , ως συνάρτηση της Ενέργειας των Πλευρικών Αλληλεπιδράσεων, β , (β) Τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, θ , ως συνάρτηση της Ενέργειας των Πλευρικών Αλληλεπιδράσεων, β και (γ) Συνάρτηση Κατανομής της Ενέργειας Προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon,t)$, ως συνάρτηση της Ενέργειας των Πλευρικών Αλληλεπιδράσεων, β , για τα συστήματα C_6H_6 / ZnO και C_7H_8 / ZnO , στους 363,2 K και 393,2 K αντίστοιχα

Για την κατηγορία Αρωματικός Υδρογονάνθρακας / NO_2 / Οξείδιο η «ζώνη διάχυσης» απεικονίζεται στο επόμενο Σχήμα 5.25.



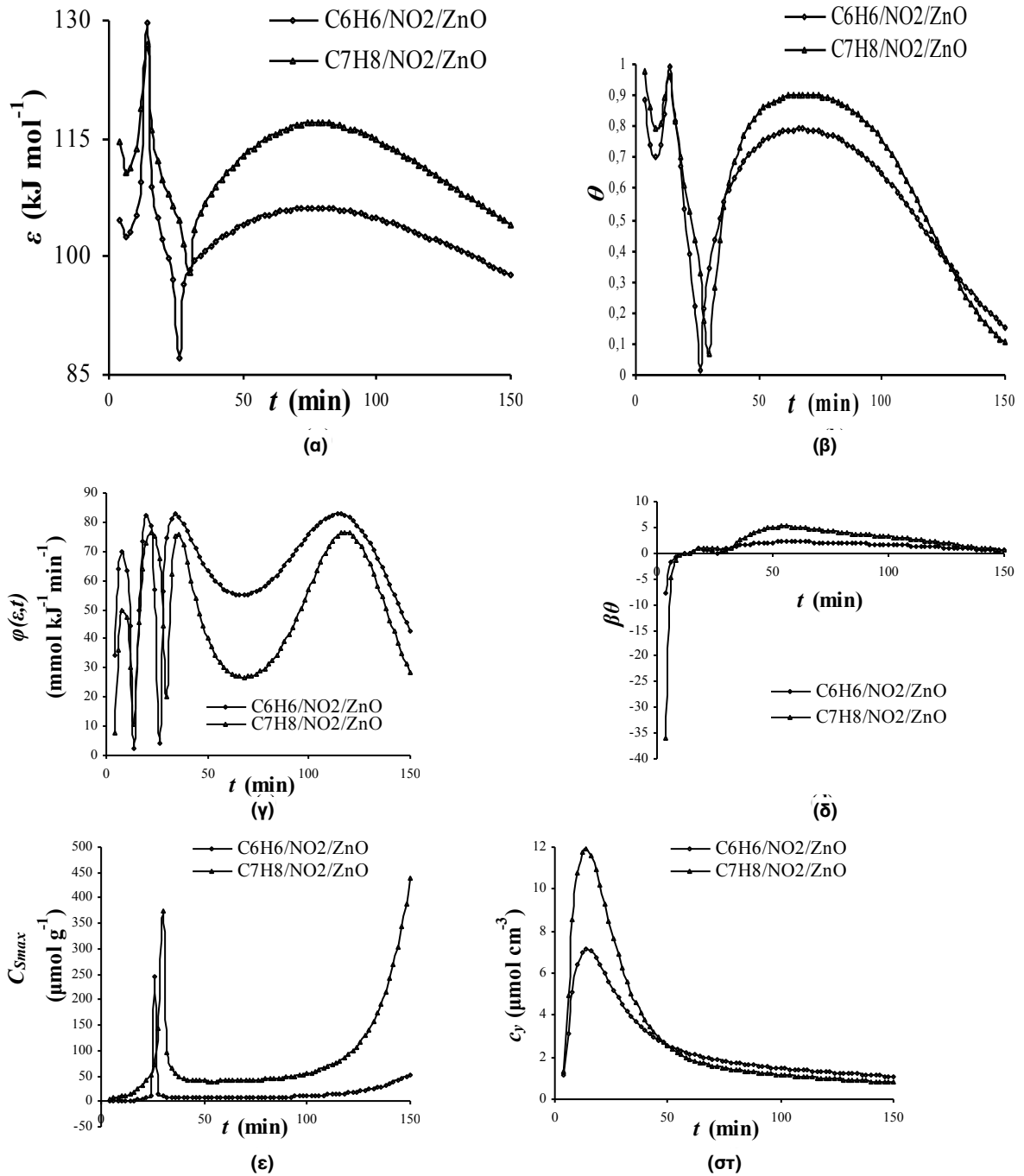
Σχήμα 5.25: Ζώνες διάχυσης για τα συστήματα $C_6H_6 / NO_2 / ZnO$ και $C_7H_8 / NO_2 / ZnO$, στους 363,2 K και 393,2 K, αντίστοιχα

Από την εκτέλεση του προτεινόμενου υπολογιστικού προγράμματος (Παράρτημα II) προκύπτουν τα αποτελέσματα της χρονικής ανάλυσης (Time-Resolved) των φυσικοχημικών μεγεθών για τα παραπάνω συστήματα, όπως εμφανίζονται στους πίνακες I.27 και I.28 του Παραρτήματος I.

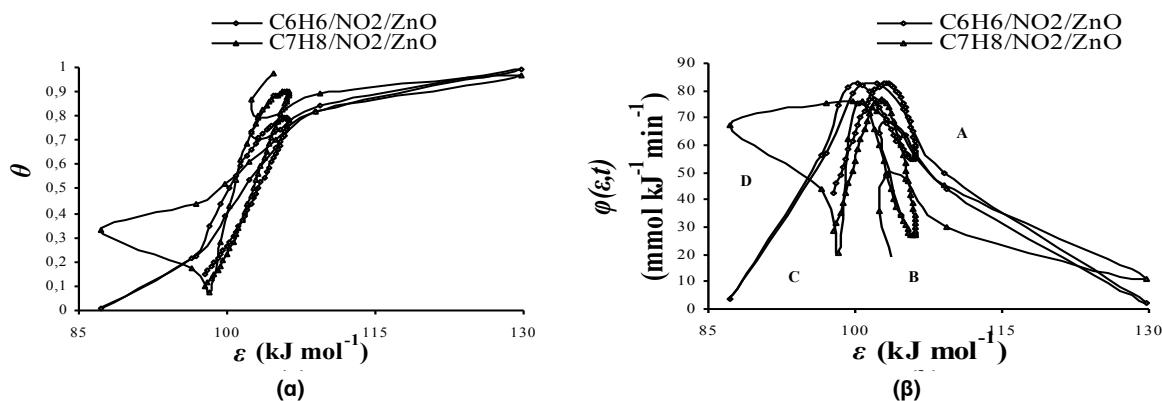
Στα επόμενα συγκριτικά σχήματα παρουσιάζονται:

- η χρονική εξάρτηση των διαφόρων φυσικοχημικών μεγεθών για τα παραπάνω συστήματα
- οι συσχετίσεις της τοπικής ισόθερμου προσροφήσεως, θ και της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως $\varphi(\varepsilon, t)$ με την ενέργεια προσροφήσεως, ε
- οι συσχετίσεις της ενέργειας προσροφήσεως, ε , της τοπικής ισόθερμου προσροφήσεως, θ , και της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως $\varphi(\varepsilon, t)$ με την ενέργεια των πλευρικών αλληλεπιδράσεων, β

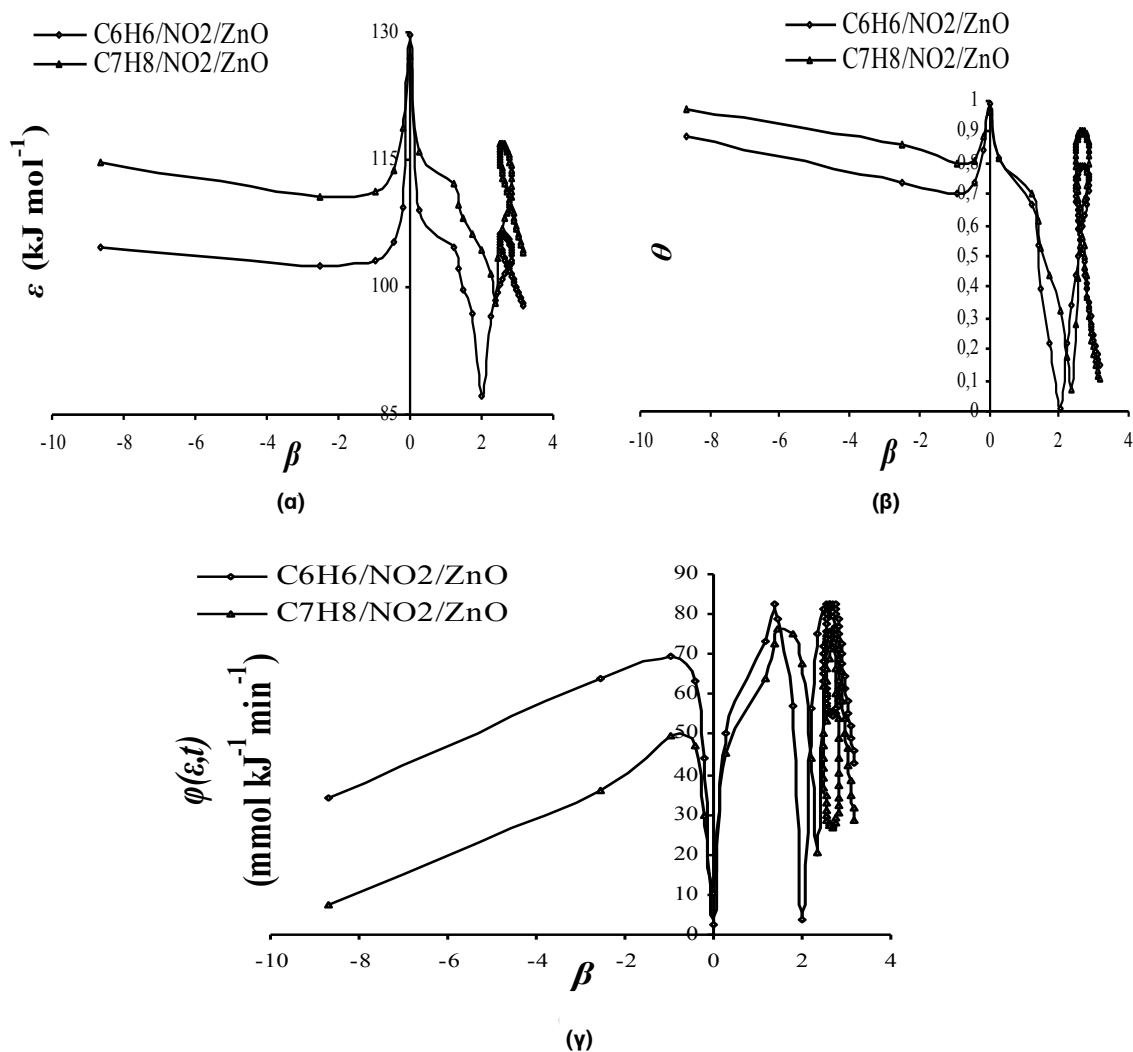
για τα παραπάνω εξεταζόμενα συστήματα.



Σχήμα 5.26: Χρονική ανάλυση: (α) της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως, ε , (β) της τοπικής ισοθέρμου προσροφήσεως, θ , (γ) της μονοστρωματικής χωρητικότητας, c^*_{smax} , (δ) της μη-προσροφημένης συγκέντρωσης του αερίου ρύπου, c_γ , (ε) της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon, t)$ και (στ) της ενέργειας των πλευρικών αλληλεπιδράσεων, $\beta\theta$, για τα συστήματα C₆H₆ / NO₂ / ZnO και C₇H₈ / NO₂ / ZnO, στους 363,2 K και 393,2 K αντίστοιχα



Σχήμα 5.27: (α) Τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, θ , ως συνάρτηση της ενέργειας προσροφήσεως, ϵ , και (β) Συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως $\phi(\epsilon, t)$ ως συνάρτηση της ενέργειας προσροφήσεως, ϵ , για τα συστήματα C₆H₆ / NO₂ / ZnO και C₇H₈ / NO₂ / ZnO, στους 363,2 K και 393,2 K αντίστοιχα



Σχήμα 5.28: (α) Τοπική ενέργεια προσροφήσεως, ϵ , ως συνάρτηση της ενέργειας των πλευρικών αλληλεπιδράσεων, β , (β) Τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, θ , ως συνάρτηση της ενέργειας των πλευρικών αλληλεπιδράσεων, β και (γ) Συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\phi(\epsilon, t)$, ως συνάρτηση της ενέργειας των πλευρικών αλληλεπιδράσεων, β , για τα συστήματα C₆H₆ / NO₂ / ZnO και C₇H₈ / NO₂ / ZnO, στους 363,2 K και 393,2 K αντίστοιχα

Παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα φυσικοχημικά μεγέθη που προκύπτουν από την επίδραση των πτητικών αρωματικών υδρογονανθράκων C_6H_6 και C_7H_8 στα διάφορα οξειδία, απουσία ή παρουσία NO_2 (Agelakoroulou et al., 2007).

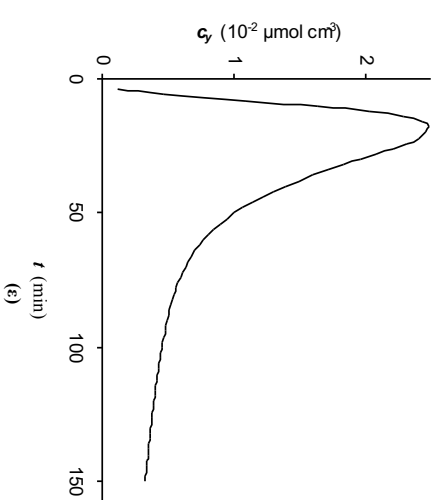
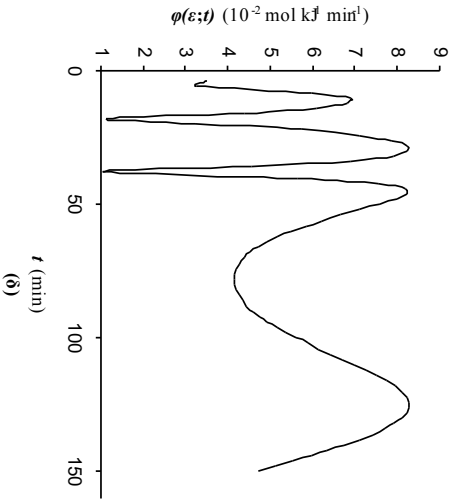
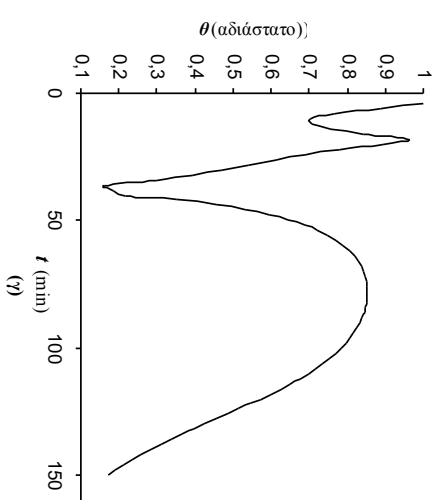
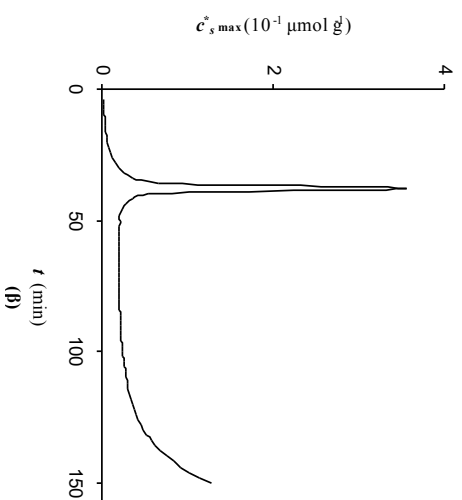
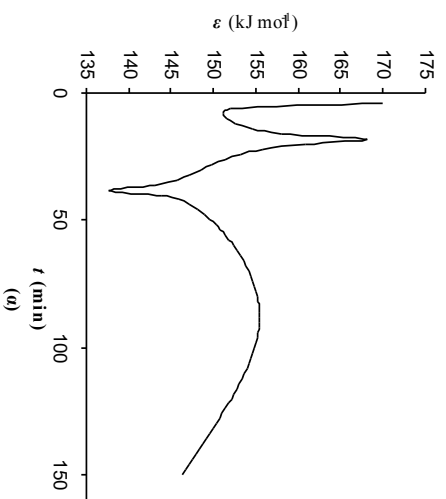
Πίνακας 5.1: Επίδραση του C_6H_6 στα διάφορα οξειδία, απουσία ή παρουσία NO_2

		ϵ (kJ mol ⁻¹)	c^*_{smax} (mol g ⁻¹)	$\varphi(\epsilon,t)$ 1 ^o max (mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	$\varphi(\epsilon,t)$ 2 ^o max (mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	c_y (mol cm ⁻³)
PbO	C_6H_6	135 – 170	$3,8 \times 10^{-7}$	$7,0 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-8}$
	C_6H_6 / NO_2	125 – 150	$1,5 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-2}$		$1,8 \times 10^{-6}$
Cr ₂ O ₃	C_6H_6	140 – 175	$9,0 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-8}$
	C_6H_6 / NO_2	125 – 155	$1,9 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-2}$		$9,0 \times 10^{-7}$
TiO ₂	C_6H_6	145 – 168	$6,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-8}$
	C_6H_6 / NO_2	170 – 220	$1,2 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-2}$		$9,0 \times 10^{-13}$
ZnO	C_6H_6	95 – 123	$8,3 \times 10^{-7}$	$6,9 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-6}$
	C_6H_6 / NO_2	87 – 130	$2,5 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-2}$		$7,2 \times 10^{-6}$
Fe ₂ O ₃	C_6H_6	96 – 121	$7,2 \times 10^{-5}$	$7,4 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-2}$	$6,3 \times 10^{-6}$
	C_6H_6 / NO_2	90 – 122	$5,2 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-2}$		$4,8 \times 10^{-6}$

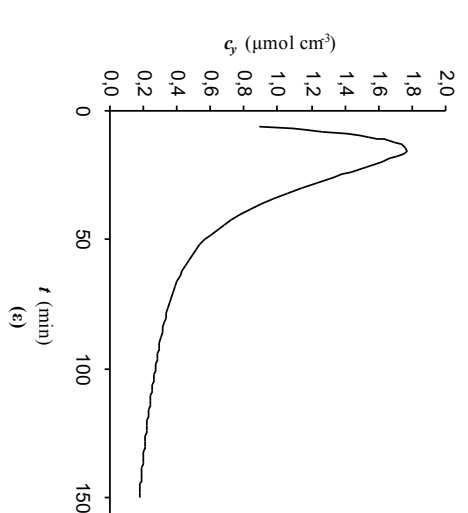
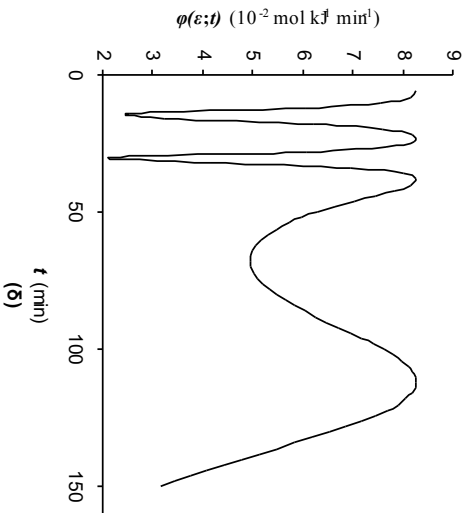
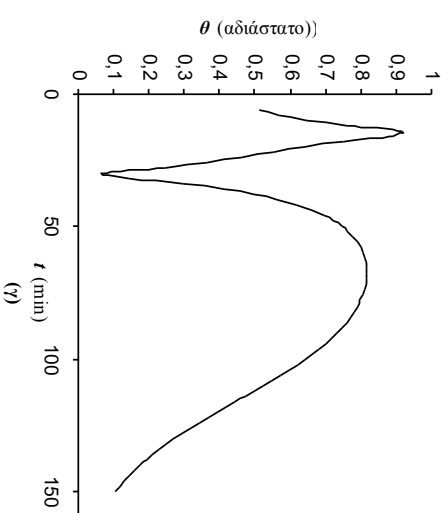
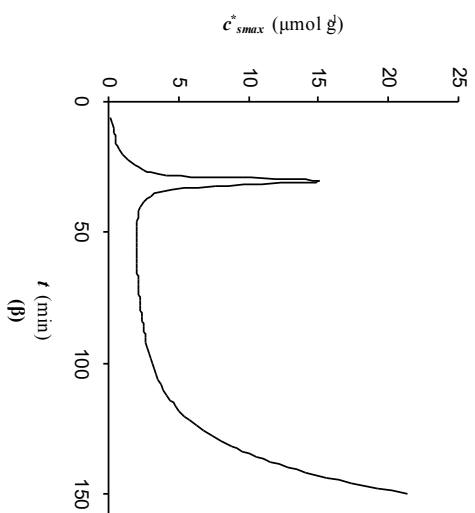
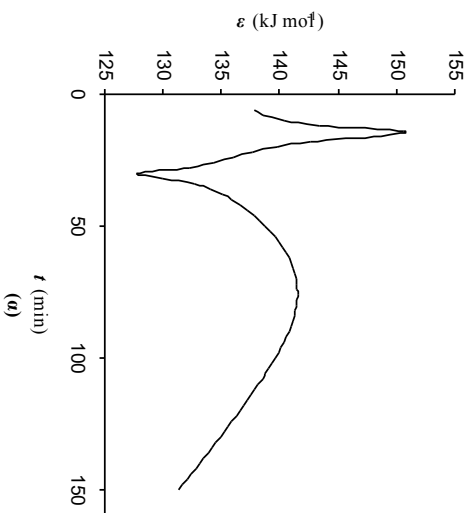
Πίνακας 5.2: Επίδραση του C_7H_8 στα διάφορα οξειδία, απουσία ή παρουσία NO_2

		ϵ (kJ mol ⁻¹)	c^*_{smax} (mol g ⁻¹)	$\varphi(\epsilon,t)$ 1 ^o max (mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	$\varphi(\epsilon,t)$ 2 ^o max (mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	c_y (mol cm ⁻³)
PbO	C_7H_8	150 – 185	$2,8 \times 10^{-7}$	$7,0 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-8}$
	C_7H_8 / NO_2	130 – 175	$2,8 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-2}$		$6,4 \times 10^{-6}$
Cr ₂ O ₃	C_7H_8	145 – 182	$3,7 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-8}$
	C_7H_8 / NO_2	130 – 175	$2,1 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-2}$		$1,6 \times 10^{-6}$
TiO ₂	C_7H_8	150 – 189	$1,6 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-8}$
	C_7H_8 / NO_2	135 – 175	$2,1 \times 10^{-4}$	$7,1 \times 10^{-2}$		$3,0 \times 10^{-6}$
ZnO	C_7H_8	97 – 139	$4,2 \times 10^{-4}$	$4,87 \times 10^{-2}$	$7,6 \times 10^{-2}$	$7,25 \times 10^{-6}$
	C_7H_8 / NO_2	98 – 127	$3,7 \times 10^{-4}$	$4,96 \times 10^{-2}$		$11,94 \times 10^{-6}$
Fe ₂ O ₃	C_7H_8	99 – 128	$6,08 \times 10^{-5}$	$5,55 \times 10^{-2}$	$7,6 \times 10^{-2}$	$10,4 \times 10^{-6}$
	C_7H_8 / NO_2	100 – 127	$9,97 \times 10^{-5}$	$6,92 \times 10^{-2}$		$9,91 \times 10^{-6}$

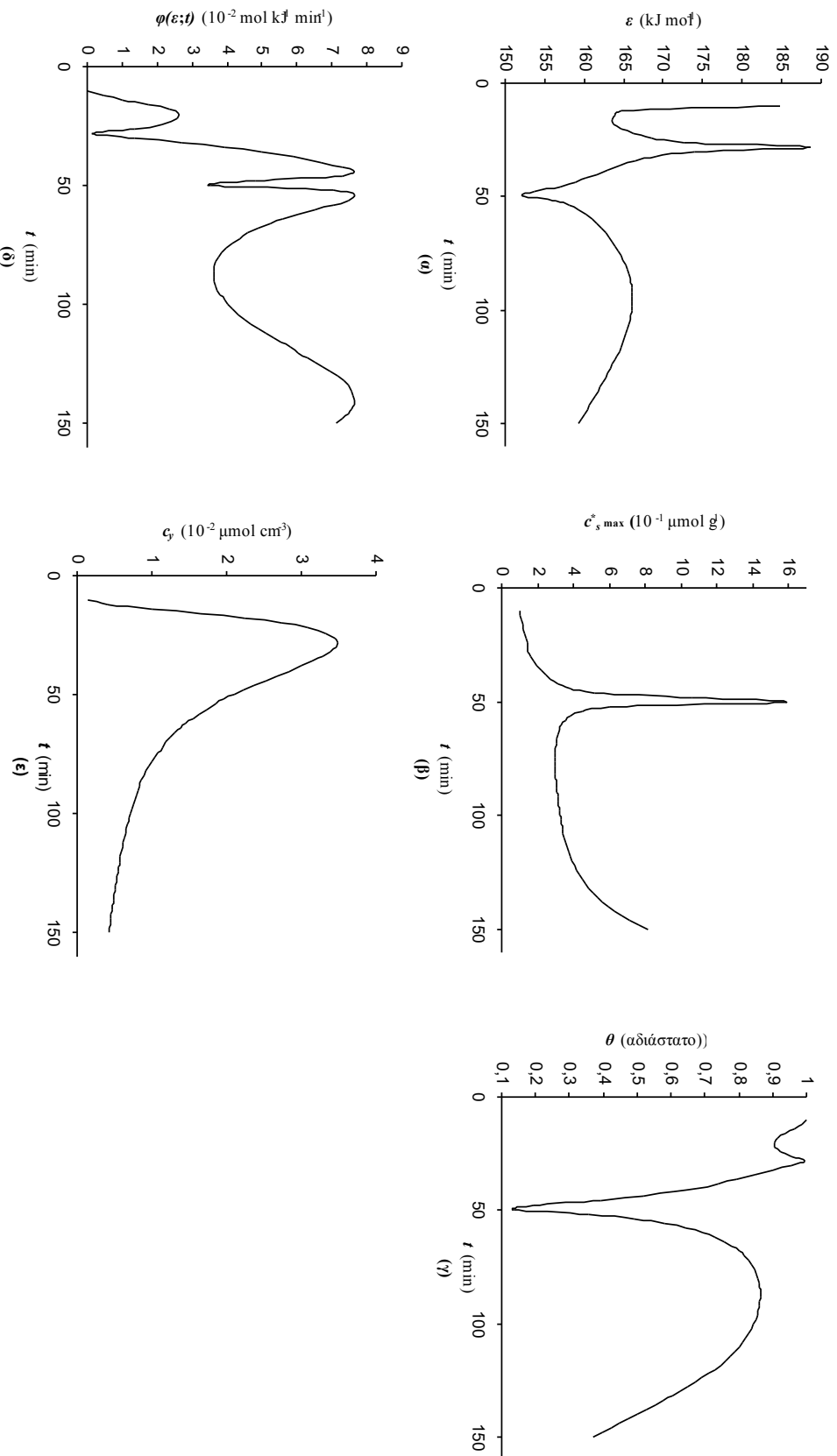
Παρουσιάζονται τα διαγράμματα των φυσικοχημικών μεγεθών και για τα υπόλοιπα συστήματα.



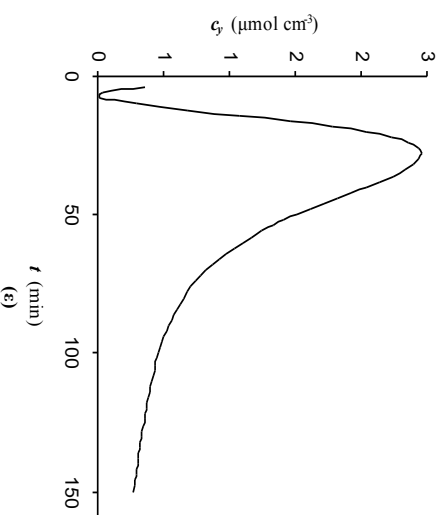
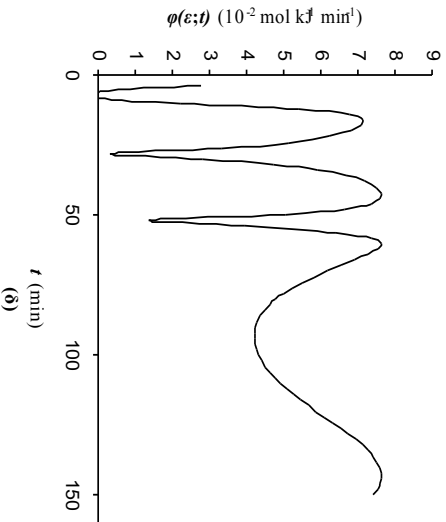
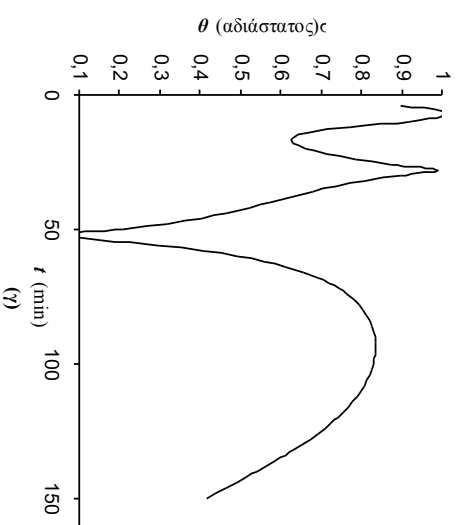
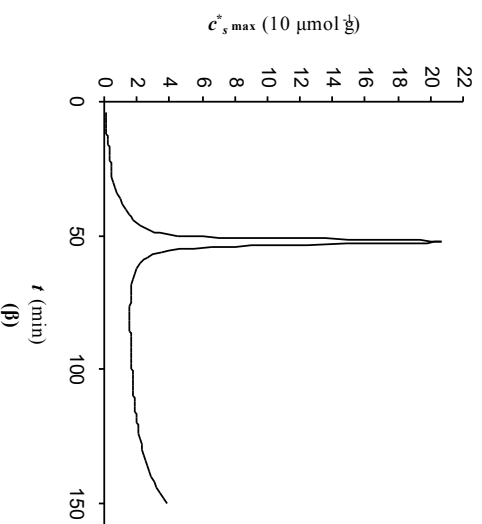
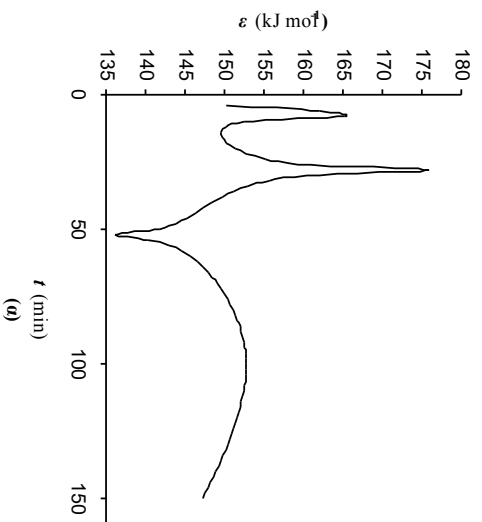
Σχήμα 5.29: Χρονική ανάλυση: (α) της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, ε , (β) της μέγιστης τοπικής μονοστρωματικής συγκέντρωσης του προσροφημένου αερίου στο στερεό, $c_{s,max}^*$, (γ) της τοπικής ισόθερμου προσροφήσεως, θ , (δ) της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\phi(\varepsilon;t)$, (ε) της συγκέντρωσης του αερίου υπεράνω της επιφάνειας του στερεού προσροφητή, c_s , για το σύστημα C_6H_6 / PbO , στους 363,2 K



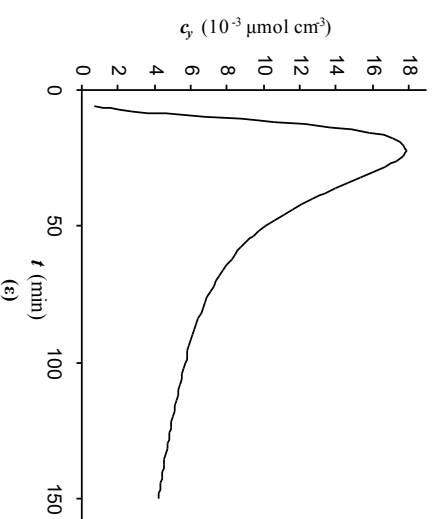
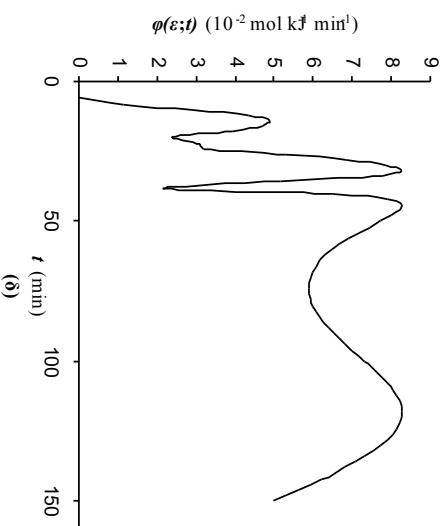
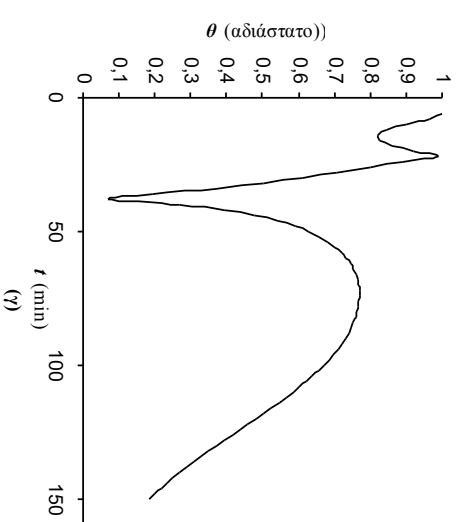
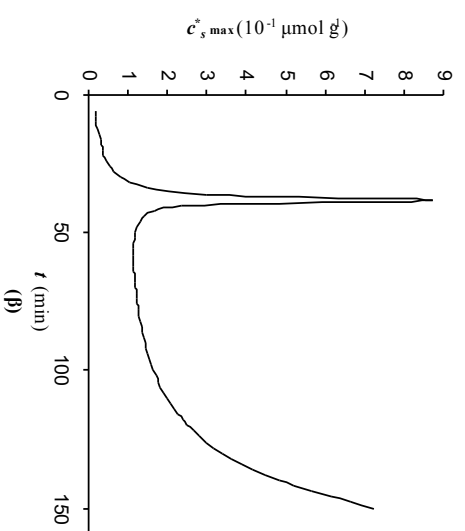
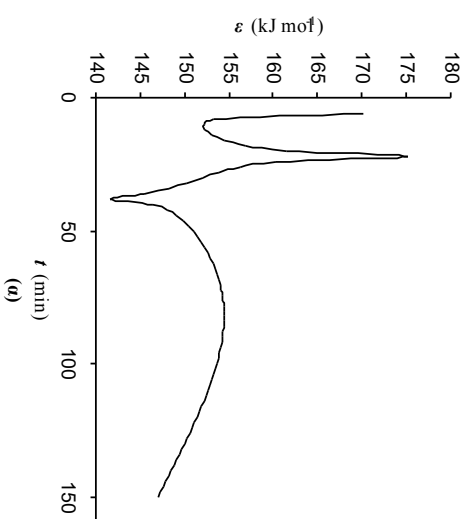
Σχήμα 5.30: Χρονική ανάλυση: (α) της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, ε , (β) της μέγιστης τοπικής μονοστρωματικής συγκέντρωσης του προσροφημένου αερίου στο στερεό, c_{smax}^* , (γ) της τοπικής ισόθερμου προσροφήσεως, θ , (δ) της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$, (ε) της συγκέντρωσης του αερίου υπεράνω της επιφάνειας του στερεού προσροφητή, c_p , για το σύστημα $C_6H_6 / NO_2 / PbO$, στους 363,2 K



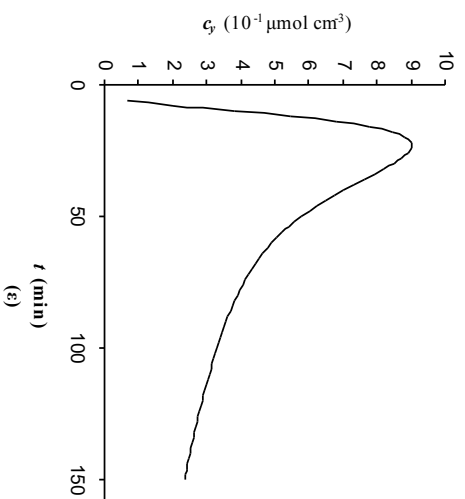
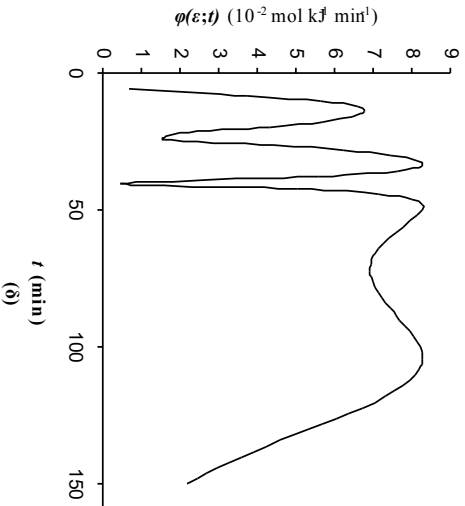
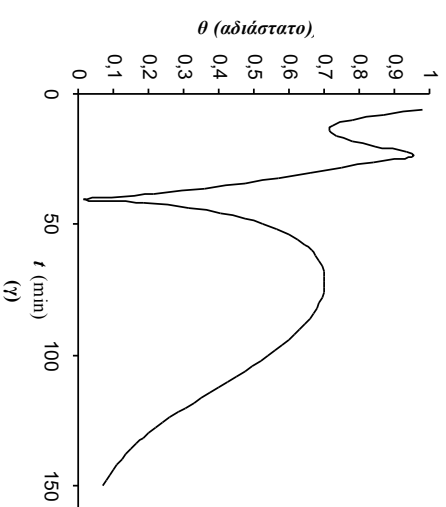
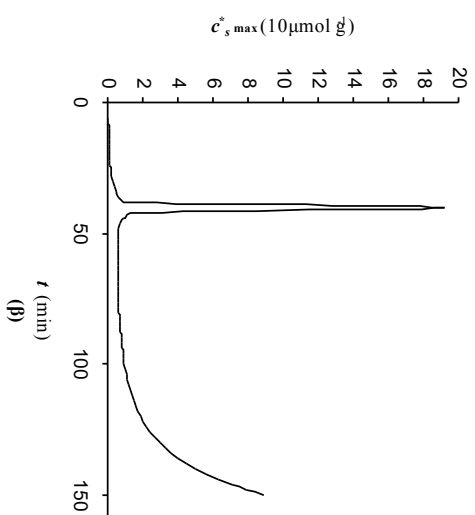
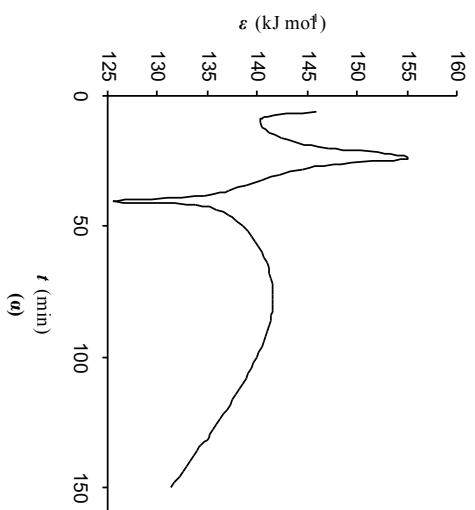
Σχήμα 5.31: Χρονική ανάλυση: (α) της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, ε, (β) της μέγιστης τοπικής μονοστρωματικής συγκέντρωσης του προσροφημένου αερίου στο στερεό, $c_{s,max}^*$ (γ) της τοπικής ισόθερμης προσροφήσεως, θ , (δ) της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\phi(\varepsilon;t)$, (ε) της συγκέντρωσης του αερίου υπεράνω της επιφάνειας του στερεού προσροφητή, c_p , για το σύστημα $C_6H_5CH_3 / TiO_2$, στους 393,2 K



Σχήμα 5.32: Χρονική ανάλυση: (α) της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, ε, (β) της μέγιστης τοπικής μονοστρωματικής συγκέντρωσης του προσροφημένου αερίου στο στερεό, $c_{s, \max}^*$, (γ) της τοπικής ισόθερμης προσροφήσεως, θ , (δ) της συνάφτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$, (ε) της συγκέντρωσης του αερίου υπεράνω της επιφάνειας του στερεού προσροφητή, φ_s , για το σύστημα $C_6H_5CH_3 / NO_2 / TiO_2$, στους 393,2 K



Σχήμα 5.33: Χρονική ανάλυση: (α) της τοπικής ενέργειας προσροφίσεως του αερίου στο στερεό, ε , (β) της μέγιστης τοπικής μονοστρωματικής συγκέντρωσης του προσροφημένου αερίου στο στερεό, $c_{s \max}^*$, (γ) της τοπικής ισόθερμης προσροφίσεως, θ , (δ) της συνάφτησης κατανομής της ενέργειας προσροφίσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$, (ε) της συγκέντρωσης του αερίου υπεράνω της επιφάνειάς του στερεού προσροφητή, c_f , για το σύστημα C_6H_6 / Cr_2O_3 , στους $363,2 \text{ K}$

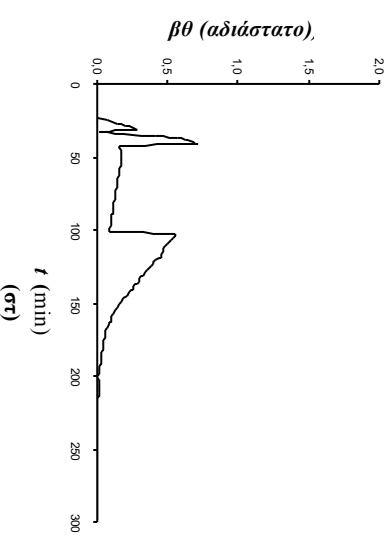
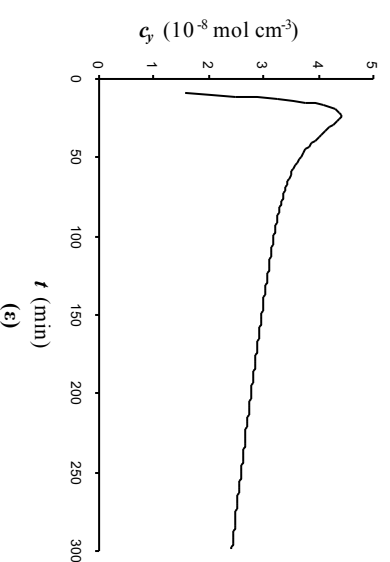
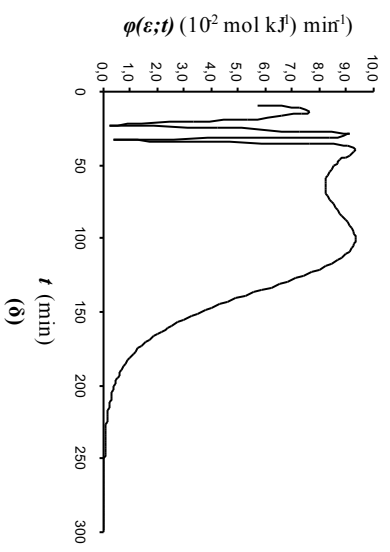
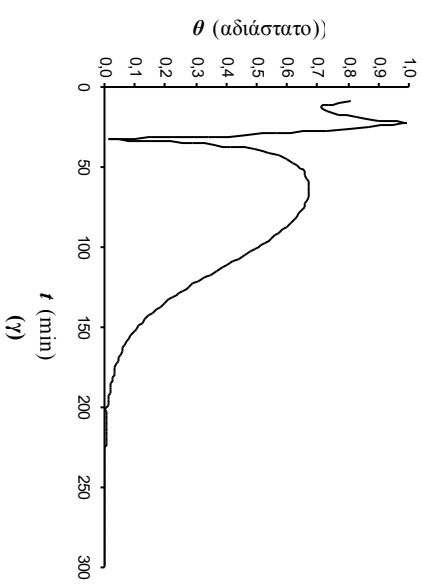
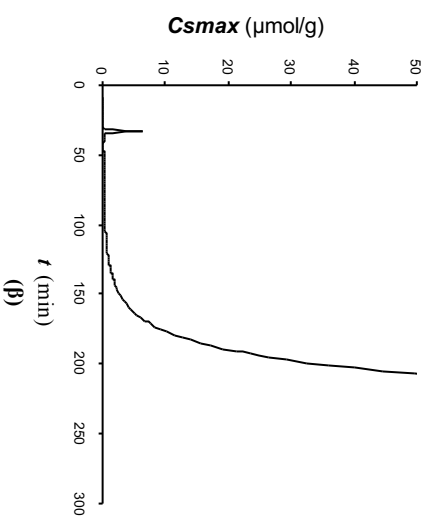
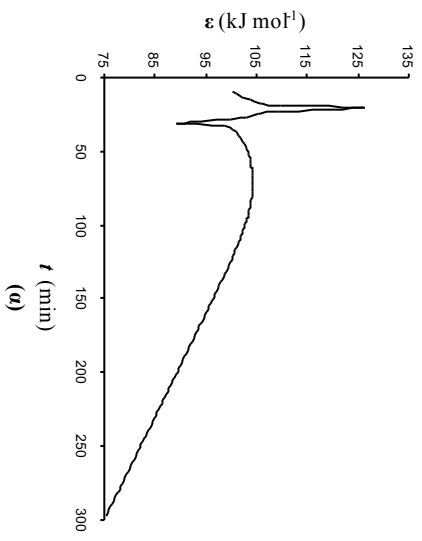


Σχήμα 5.34: Χρονική ανάλυση: (α) της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, ε, (β) της μέγιστης τοπικής μονοστρωματικής συγκέντρωσης του προσροφημένου αερίου στο στερεό, $c_{s \max}^*$, (γ) της τοπικής ισόθερμου προσροφήσεως, θ , (δ) της συνάφτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\phi(\varepsilon;t)$, (ε) της συγκέντρωσης του αερίου υπεράνω της επιφάνειας του στερεού προσροφητή, c_s , για το σύστημα $C_6H_6 / NO_2 / Cr_2O_3$, στους 363,2 K

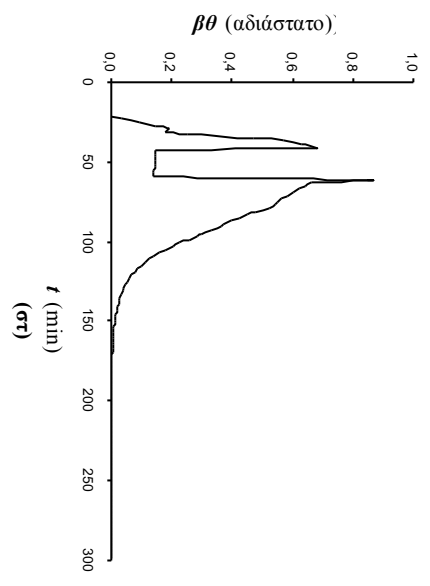
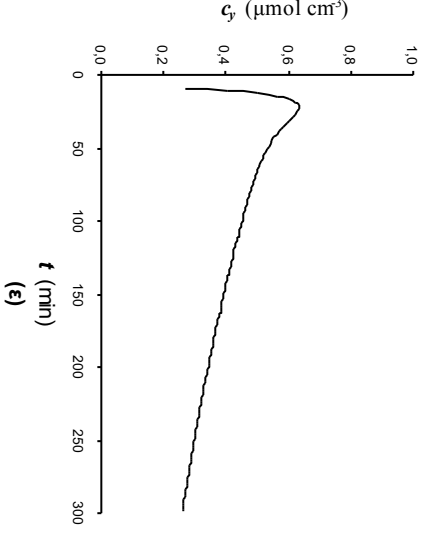
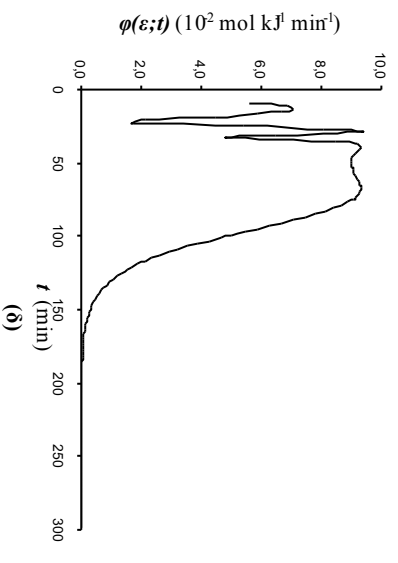
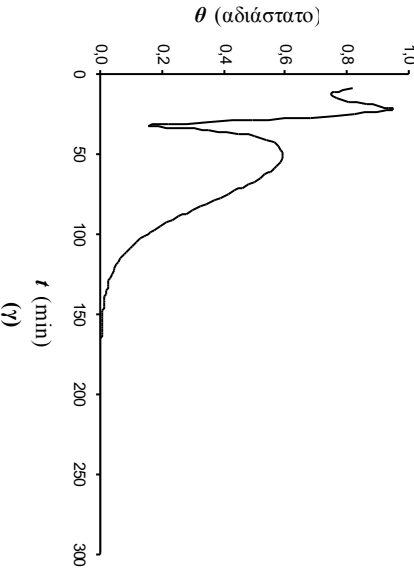
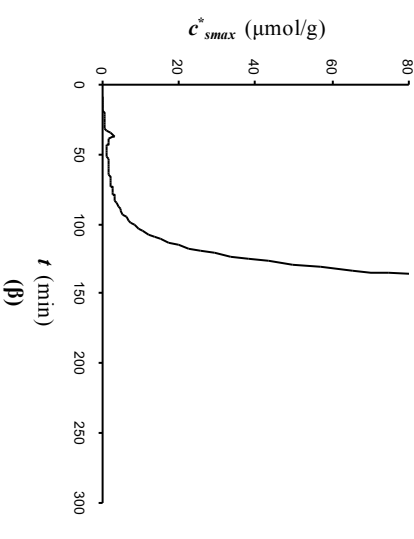
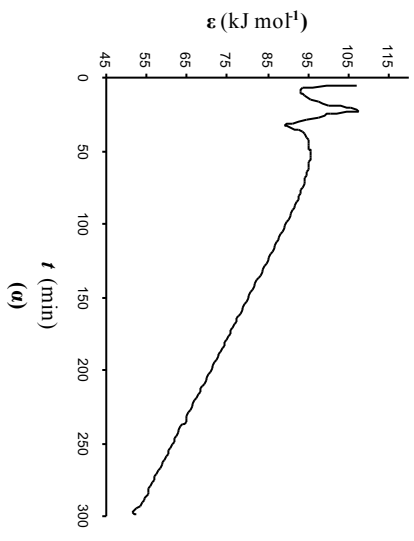
5.3. ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΑΡΜΑΡΟΥ ΠΕΝΤΕΛΗΣ / ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ Ή ΜΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Μελετάται η επίδραση του C₂H₂, απουσία ή παρουσία NO₂ σε Μάρμαρο Πεντέλης. Παρουσιάζονται οι πίνακες αποτελεσμάτων από την επεξεργασία των δεδομένων για τα παραπάνω συστήματα στο Παράρτημα Ι, Πίνακες Ι.29 και Ι.30, σύμφωνα με το πρόγραμμα των μη γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων.

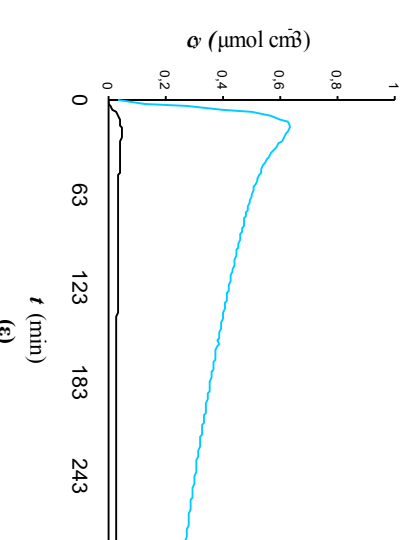
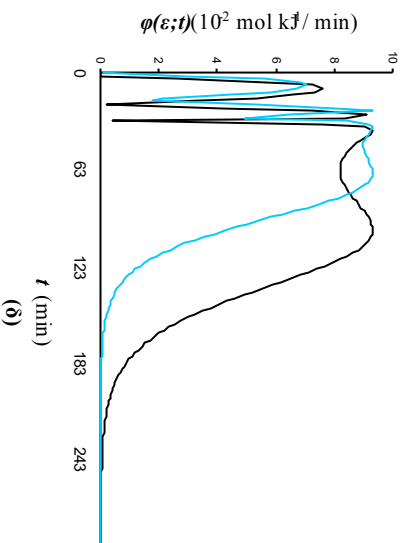
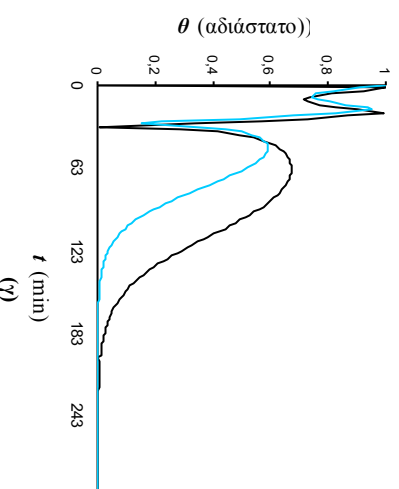
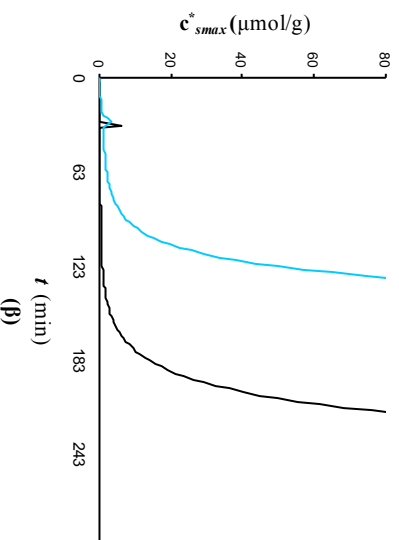
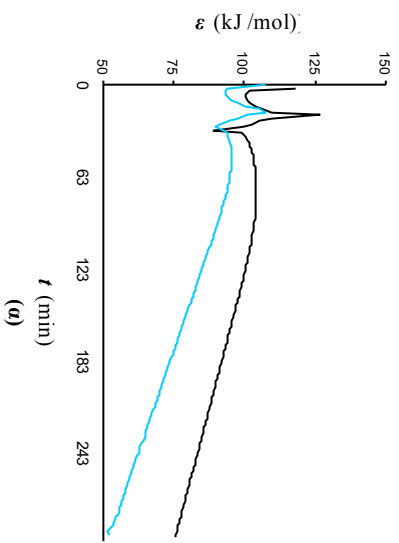
Στη συνέχεια παρατίθεται, με μορφή διαγραμμάτων, **η χρονική ανάλυση των προσδιορισθέντων φυσικοχημικών μεγεθών που αφορούν στην προσρόφιση**, ενώ παρουσιάζεται επίσης στη συνέχεια συγκριτικό διάγραμμα για την κάθε φυσικοχημική παράμετρο, ώστε να αποκαλυφθούν φαινόμενα συνέργειας.



Σχήμα 5.35: Χρονική ανάλυση: (α) της τοπικής ενέργειας προσροφίσεως του αερίου στο στερεό, ε , (β) της μέγιστης τοπικής μονοστρωματικής συγκέντρωσης του προσροφημένου αερίου στο στερεό, c_{smax}^* , (γ) της τοπικής ισόθερμου προσροφίσεως, θ , (δ) της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφίσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$, (ε) της συγκέντρωσης του αερίου υπέρνω της επιφάνειας του στερεού προσροφητή, ζ , (στ) των ενεργειών των πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφημένων μορίων στην ετερογενή επιφάνεια του στερεού, $\beta\theta$, για το σύστημα C_2H_2 / Μάρμαρο Πεντέλης, στους 323,2 K

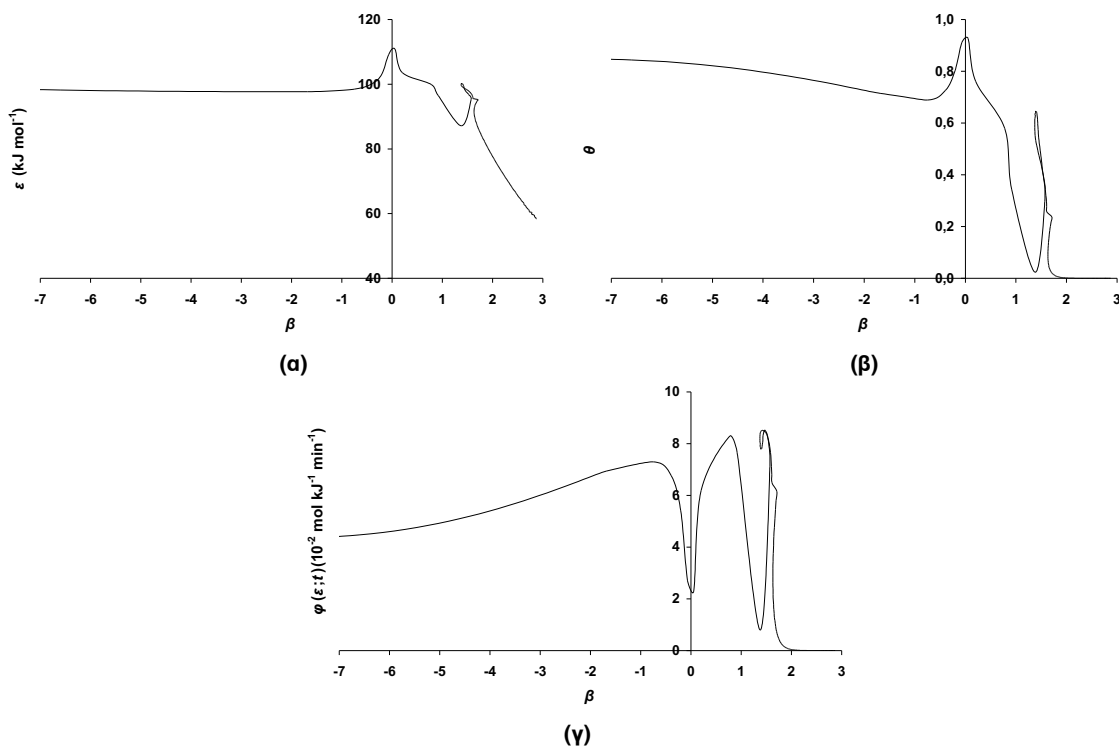


Σχήμα 5.36: Χρονική ανάλυση: (α) της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, ε, (β) της μέγιστης τοπικής μονοστρωματικής συγκέντρωσης του προσροφημένου αερίου στο στερεό, c^*_{max} , (γ) της τοπικής ισόθερμου προσροφήσεως, θ , (δ) της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\phi(\varepsilon;t)$, (ε) της συγκέντρωσης του αερίου υπεράνω της επιφάνειας του στερεού προσροφητή, c_γ , (στ) των ενεργειών των πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφημένων μορίων στην ετερογενή επιφάνεια του στερεού, $\beta\theta$, για το σύστημα $C_2H_2 / NO_2 / \text{Μάρμαρο Πεντέλης}$, στους 323,2 K



Σχήμα 5.37: Συγκριτικά διαγράμματα χρονικής ανάλυσης : (α) της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, ε, (β) της μέγιστης τοπικής μονοστρωματικής συγκέντρωσης του προσροφημένου αερίου στο στερεό, c^*_{max} , (γ) της τοπικής ισόθερμης προσροφήσεως, θ , (δ) της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\phi(\varepsilon;t)$, (ε) της συγκέντρωσης του αερίου υπεράνω της επιφάνειας του στερεού προσροφητή, ϕ , αιτούσια (-) και παρούσια (-) **NO₂** για το σύστημα **C₂H₂ / Μάρμαρο Πεντέλης** στους 323,2 Κ

Με περαιτέρω επεξεργασία των υπολογιζόμενων μεγεθών ως προς την ενέργεια των πλευρικών αλληλεπιδράσεων προκύπτουν τα διαγράμματα $\varepsilon - \beta$, $\theta - \beta$, και $\varphi(\varepsilon;t) - \beta$, όπως εμφανίζονται στο ακόλουθο σχήμα (Σχ. 5.38).



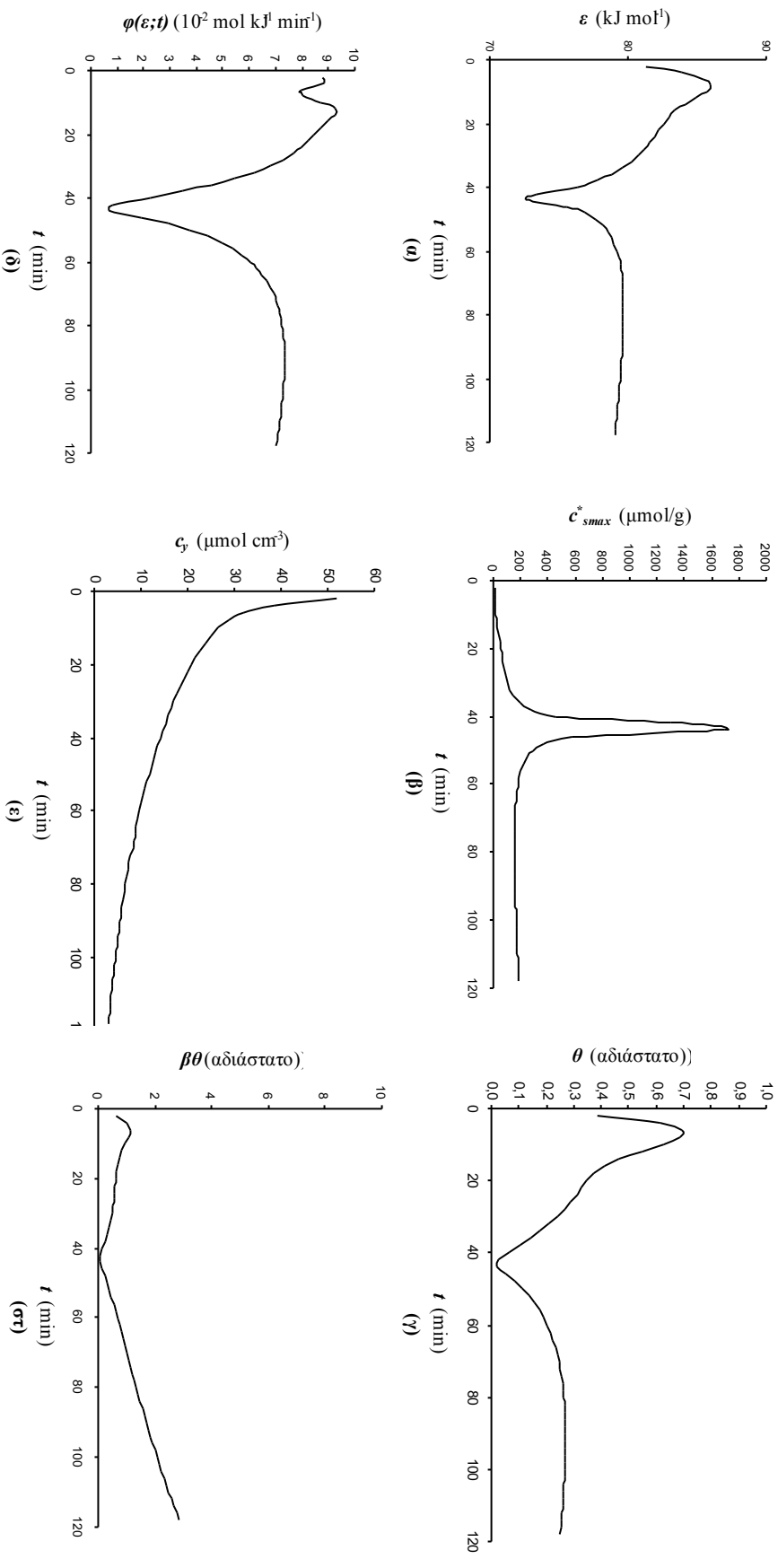
Σχήμα 5.38: Διαγράμματα: (α) της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως, ε , (β) της τοπικής ισοθέρμου, θ , (γ) της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$, σε σχέση με την ενέργεια των πλευρικών αλληλεπιδράσεων, β , για το σύστημα: $\text{C}_2\text{H}_2 / \text{NO}_2 / \text{Μάρμαρο Πεντέλης}$ στους 353,2 K

5.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

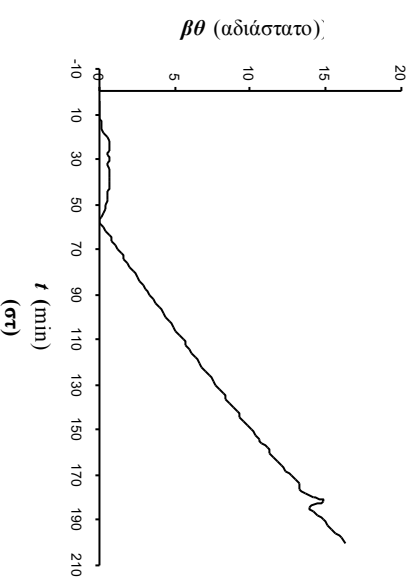
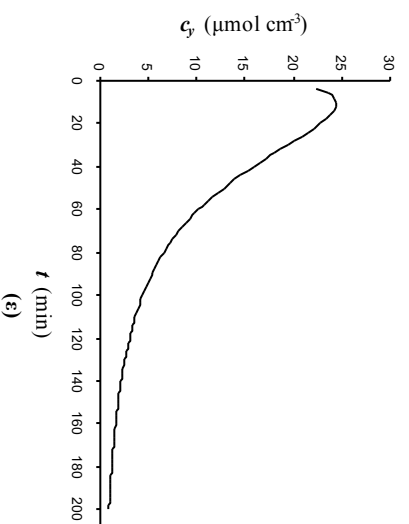
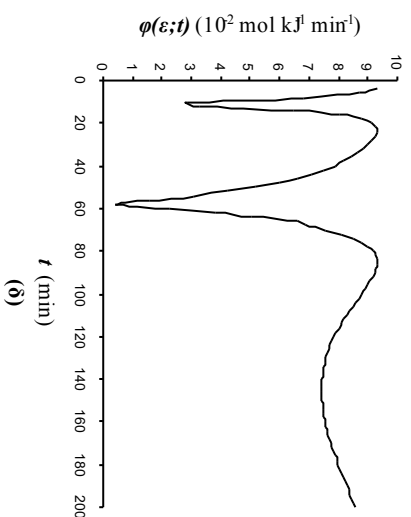
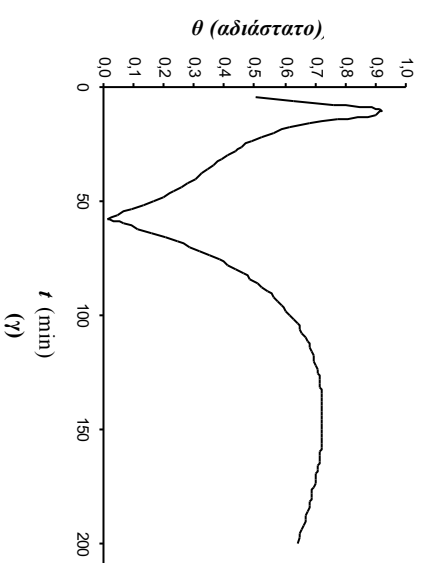
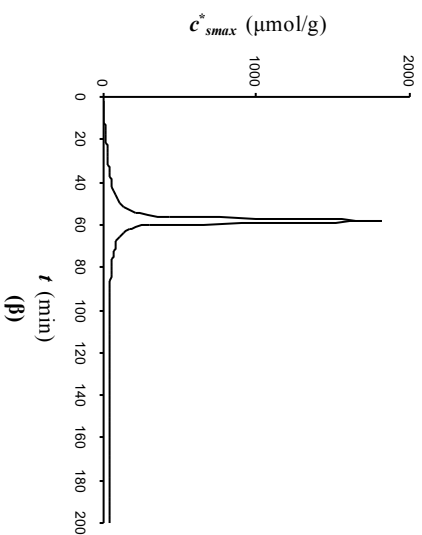
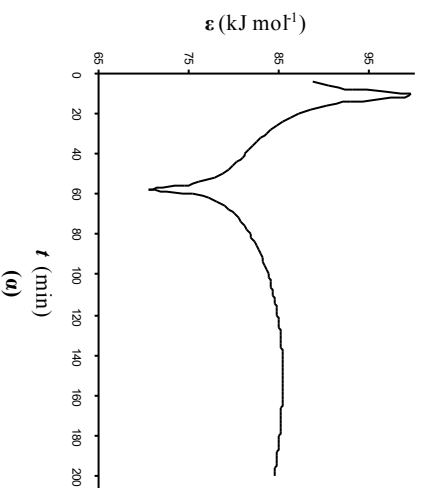
Για τα συστήματα Στερεό Υλικό / NO₂, όπου στερεά υλικά είναι:

- TiO₂ (πιγμέντο)
- Πεντελικό Μάρμαρο
- Κεραμικό

παρουσιάζονται ενδεικτικοί πίνακες αποτελεσμάτων από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων στο Παράρτημα I, Πίνακες I.31-I.32, σύμφωνα με το πρόγραμμα των μη γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων. Στη συνέχεια παρατίθεται, με μορφή διαγραμμάτων, **η χρονική ανάλυση των προσδιορισθέντων φυσικοχημικών μεγεθών που αφορούν στην προσρόφηση.**

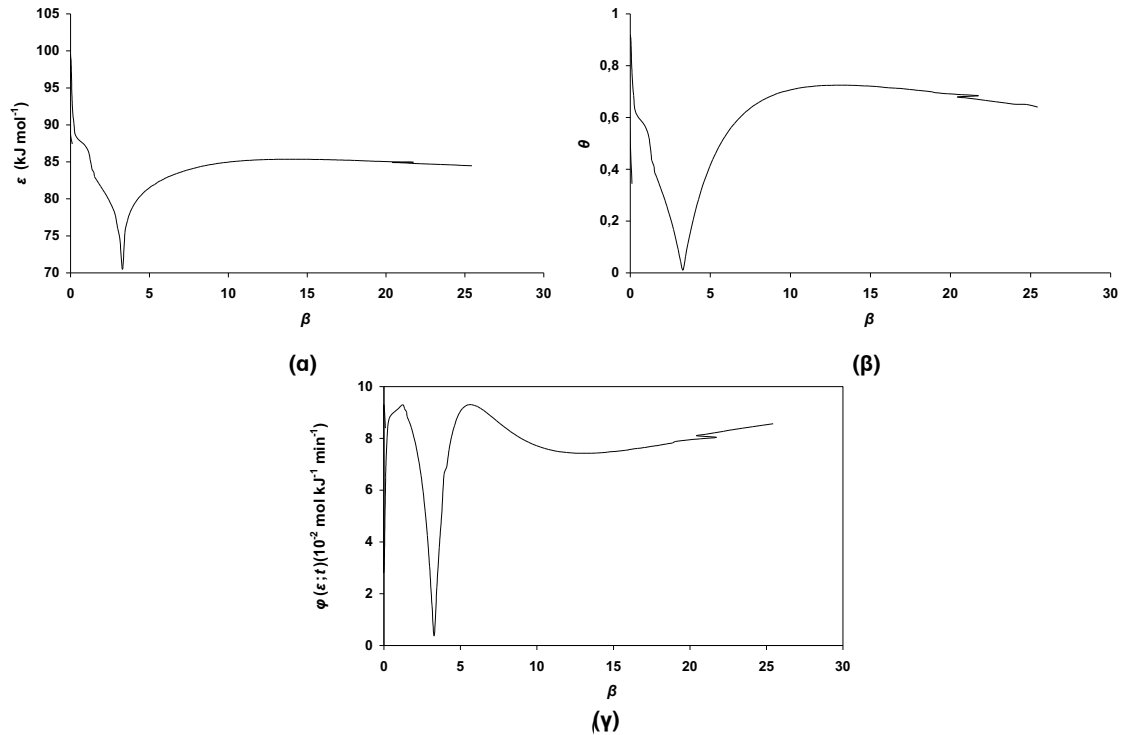


Σχήμα 5.39: Χρονική ανάλυση: (α) της τοπικής ενέργειας της προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, ϵ , (β) της μέγιστης τοπικής μονοστρωματικής συγκεντρώσεως του προσροφημένου αερίου στο στερεό, c_{smax}^* (γ) της τοπικής ισόθερμου προσροφήσεως, θ , (δ) της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\epsilon;t)$, (ε) της συγκεντρώσεως του αερίου υπεράνω της επιφάνειας του στερεού προσροφητή, γ , (στ) των ενεργειών των πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφημένων μορίων στην ετερογενή επιφάνεια των στερεών, $\beta\theta$, για το σύστημα **NO₂ / Κεραμικό**, στους 323,2 K

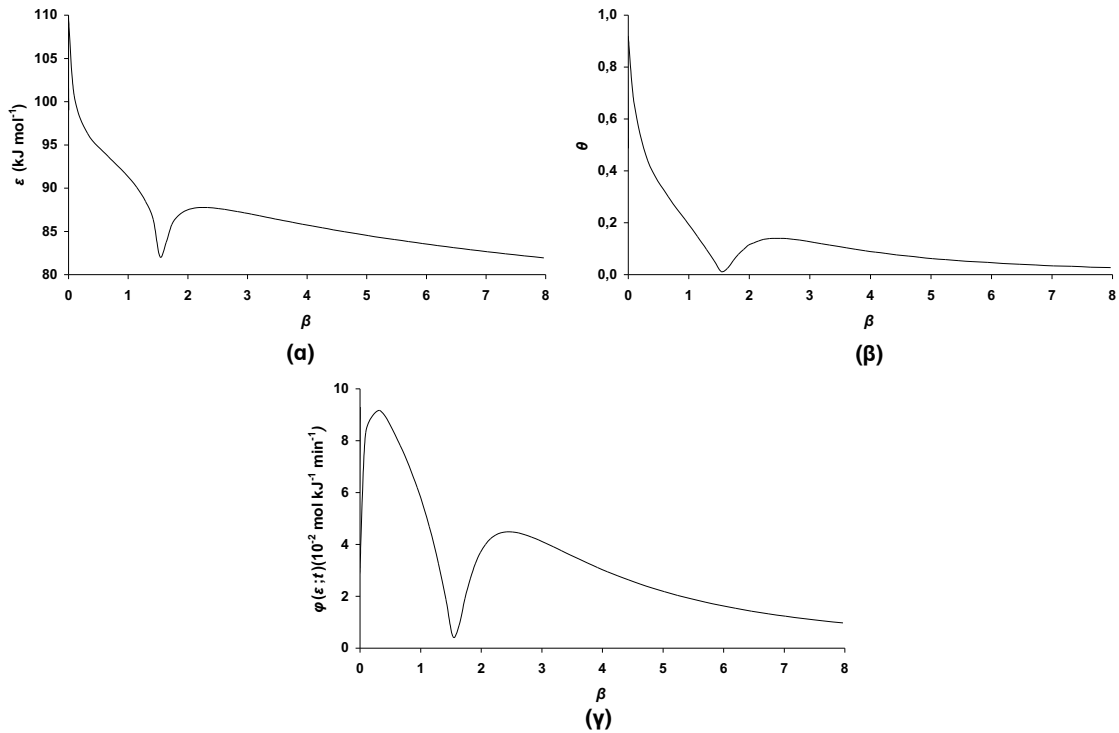


Σχήμα 5.40: Χρονική ανάλυση: (α) της τοπικής ενέργειας της προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, ε , (β) της μέγιστης τοπικής μονοστρωματικής συγκεντρώσεως του προσροφημένου αερίου στο στερεό, c_{smax}^* , (γ) της τοπικής ισόθερμου προσροφήσεως, θ , (δ) της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$, (ε) της συγκεντρώσεως του αερίου υπεράνω της επιφάνειας του στερεού προσροφητή, ζ , (στ) των ενεργειών των πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφημένων μορίων στην ετερογενή επιφάνεια των στερεών, $\beta\theta$, για το σύστημα NO_2/TiO_2 , στους 323,2 K

Με περαιτέρω επεξεργασία των υπολογιζόμενων μεγεθών ως προς την ενέργεια των πλευρικών αλληλεπιδράσεων προκύπτουν τα διαγράμματα $\varepsilon - \beta$, $\theta - \beta$, και $\varphi(\varepsilon;t) - \beta$, όπως εμφανίζονται στα ακόλουθα σχήματα για το TiO_2 (Σχ. 5.41) και για το κεραμικό δείγμα (Σχ. 5.42).

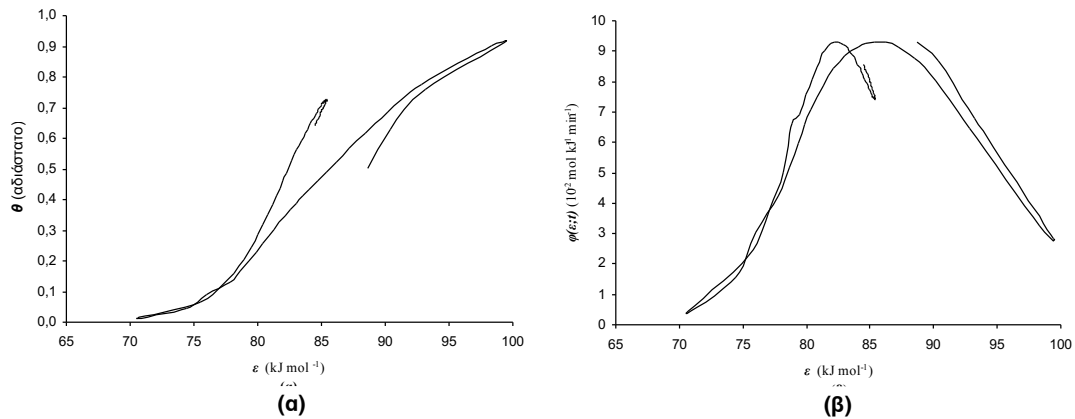


Σχήμα 5.41: Διαγράμματα των: (α) της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως, ε , (β) της τοπικής ισοθέρμου, θ , (γ) της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$, σε σχέση με την ενέργεια των πλευρικών αλληλεπιδράσεων, β , για το σύστημα: $\text{NO}_2 / \text{TiO}_2$ στους 323,2 K



Σχήμα 5.42: Διαγράμματα των: (α) της τοπικής ενέργειας προσρόφησης, ε , (β) της τοπικής ισόθερμος, θ , (γ) της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσρόφησης, $\varphi(\varepsilon;t)$, σε σχέση με την ενέργεια των πλευρικών αλληλεπιδράσεων, β , για το σύστημα: **NO₂ / Κεραμικό** στους 323,2 K

Ομοίως, με επεξεργασία των υπολογιζόμενων μεγεθών προκύπτουν τα διαγράμματα $\theta - \varepsilon$ και $\varphi(\varepsilon;t) - \varepsilon$, όπως εμφανίζονται στο ακόλουθο σχήμα (Σχ. 5.43).



Σχ. 5.43: (α) Τοπική ισόθερμος προσρόφησης, θ , συναρτήσει της τοπικής ενέργειας προσρόφησης, ε (kJ mol⁻¹) και (β) συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσρόφησης, $\varphi(\varepsilon;t)$, ως προς την ενέργεια προσρόφησης, ε (kJ mol⁻¹), για το σύστημα **NO₂ / TiO₂**, στους 323,2 K

Από τα παραπάνω διαπιστώνεται η προσρόφησή του NO₂ σε όλα τα υλικά, όχι όμως στην ίδια έκταση, που οφείλεται στις διαφορετικές παραμέτρους προσρόφησης

εκάστου υλικού (Roubani et al., 2008). Στον ακόλουθο Πίνακα παρουσιάζονται οι υπολογιζόμενες φυσικοχημικές παράμετροι προσρόφησης.

Πίνακας 5.3: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν στην επίδραση NO_2 επί **πιγμέντου TiO_2 , Πεντελικού Μαρμάρου και Κεραμικού**

	$\text{NO}_2 / \text{TiO}_2$	$\text{NO}_2 / \text{Μάρμαρο Πεντέλης}$	$\text{NO}_2 / \text{Κεραμικό}$
ε (kJ mol^{-1})	70 – 100	73 – 91	72 – 86
c^*_{max} (mol g^{-1})	$1,8 \times 10^{-3}$	0.3	$1,8 \times 10^{-3}$
$\varphi(\varepsilon, t)$ ($\text{mol kJ}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$9,5 \times 10^{-2}$	$9,5 \times 10^{-2}$	$9,5 \times 10^{-2}$
c_y (mol cm^{-3})	$2,5 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-6}$	$5,3 \times 10^{-5}$

Παρατηρείται σημαντική διαφορά στην τιμή της τοπικής μονοστρωματικής συγκέντρωσης, c^*_{max} , για το στερεό Μάρμαρο Πεντέλης, σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά, στοιχείο που οφείλεται στη δομή αυτού.

6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η μέθοδος της Αεριοχρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής (RF-IGC) επιτρέπει τον πειραματικό προσδιορισμό φυσικοχημικών παραμέτρων, που χαρακτηρίζουν την προσρόφηση και ως εκ τούτου οδηγούν στην ακριβή συσχέτιση της επίδρασης των αέριων ρυπαντών σε στερεά. Τα στοιχεία αυτά οδηγούν στην υιοθέτηση μηχανισμών αλληλεπίδρασης, διευρύνοντας τους ορίζοντες της ατμοσφαιρικής χημείας καθώς και της Επιστήμης των υλικών και συμβάλλουν αποτελεσματικά στη διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς (Agelakoroulou et al., 2007).

Η μέθοδος RF-IGC που προτάθηκε από τον αείμνηστο Καθηγητή κ Νικόλαο Κατσάνο και βρήκε εκτεταμένη χρήση στη μελέτη υλικών σε σχέση με την ατμοσφαιρική ρύπανση στο ΕΜΠ στο πρόσφατο παρελθόν, **είναι** επιπλέον μία **δυναμική μέθοδος (Time-resolved)**, που παρέχει τη δυνατότητα χρονικής ανάλυσης των φυσικοχημικών μεγεθών που έχουν σχέση με την προσρόφηση.

Ως γενική διαπίστωση παρατηρείται ότι η μορφή των καμπυλών παραμένει η ίδια για την κάθε φυσικοχημική παράμετρο, που υποδηλώνει ότι υπάρχει μία τυπική συμπεριφορά για αυτές. Η χρονική όμως θέση των ελαχίστων και των μεγίστων μεταβάλλεται για το κάθε σύστημα.

Για όλα τα συστήματα Υδρογονανθράκων (αλειφατικών ή αρωματικών) με οξείδια, μία πρώτη παρατήρηση που προκύπτει από τα διαγράμματα της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως σε σχέση με το χρόνο, t , δείχνει ότι μετά από κάποια χρονική στιγμή προκύπτει μία σχετική σταθερότητα στις τιμές, που μπορεί να χαρακτηριστεί ως steady state (Σχ. 5.2, 5.10, 5.18, 5.22, 5.26). Η χρονική ανάλυση για τις καμπύλες της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ δίνει τρεις διακεκριμένες περιοχές (Σχ. 5.6, 5.14, 5.35-5.37, 5.39, 5.40), άλλοτε και τέσσερις όπως στα αρωματικά (Σχ. 5.22, 5.26, 5.29-5.34). Και συγκεκριμένα στην $\varphi(\varepsilon;t)$, σε σχέση με το χρόνο, t , (Σχ. 5.6, 5.14) οι περιοχές A, B και C παρουσιάζονται ως τελείως διαχωρισμένες, τόσο παρουσία όσο και απουσία ανοργάνου αερίου (O_3 ή NO_2), γεγονός που οφείλεται σε τρία διαφορετικά είδη κέντρων προσρόφησης, όπως θα εξηγηθεί στη συνέχεια. Η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ σε συνάρτηση με την τοπική ενέργεια προσροφήσεως, ε , εμφανίζει κατανομή Gauss (Σχ. 5.8, 5.16, 5.20, 5.43). Επίσης, η πειραματική τοπική ισόθερμος προσρόφησης, θ , ως συνάρτηση της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως, ε , εμφανίζεται ως μία σιγμοειδής καμπύλη (Σχ. 5.9, 5.17, 5.19, 5.43). Η συμπεριφορά αυτή είναι

ανάλογη με τα αποτελέσματα του Adamson (Adamson et al., 1996). Σχετικά με τη συγκέντρωση του αερίου υπεράνω της επιφάνειας του στερεού προσροφητή, c_y , σε σχέση με το χρόνο, t , η καμπύλη προσομοιώνει την πειραματική, καλούμενη ζώνη διάχυσης (Σχ. 5.4, 5.12, 5.22, 5.26, 5.29-5.34, 5.35-5.37, 5.40). Τέλος, από τη συσχέτιση της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως, ε , με την ενέργεια πλευρικών αλληλεπιδράσεων, β , διαπιστώνεται ότι αρχικά επικρατεί χημειορόφηση, τα ενεργά κέντρα κατανέμονται τυχαία, ενώ στην εξέλιξη εμφανίζονται δυνάμεις Van der Waals, με παράλληλη ελάττωση της χημειορόφησης, με τα ενεργά κέντρα να κατανέμονται σε μορφή νησίδων (κηλίδων).

Κατά τη μελέτη της επίδρασης του NO₂ στα στερεά υλικά (κεφάλαιο 5.4) διαπιστώνεται προσρόφηση του και στα τρία υλικά, που μελετήθηκαν όχι όμως στην ίδια έκταση, που οφείλεται στις διαφορετικές παραμέτρους προσρόφησης των υλικών αυτών (Roubani et al., 2008). Παρατηρείται π.χ. σημαντική διαφορά στην τιμή της τοπικής μονοστρωματικής χωρητικότητας, c^*_{smax} , για το Μάρμαρο Πεντέλης, σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά (Πίνακας 5.3, Σχ. 5.39 & 5.40), στοιχείο που οφείλεται στη δομή αυτού. Κατά τη μελέτη της επίδρασης δύο αέριων ρύπων σε στερεό υλικό, ειδικότερα C₂H₂ σε μάρμαρο Πεντέλης παρουσία NO₂, παρατηρώντας το συγκριτικό σχήμα 5.37, γίνεται φανερό ότι η παρουσία NO₂ οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές την τοπική ενέργεια προσροφήσεως, πράγμα που έχει διαπιστωθεί και στο παρελθόν (Siokos et al., 2002). Ερμηνεύεται με το ότι το NO₂ μεταβάλλει την προσρόφηση του C₂H₂, που λαμβάνει χώρα παρουσία NO₂ σε χαμηλότερες ενέργειες τοπικής προσροφήσεως. Η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό παρουσιάζει γρηγορότερη αύξηση παρουσία NO₂ παρόλο που οι τιμές της είναι της ίδιας τάξης μεγέθους (Roubani-Kalantzopoulou et al., 2008).

Η τιμή της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως εξαρτάται από τη θερμοκρασία διεξαγωγής της πειραματικής διαδικασίας (Metaxa et al., 2007). Σύμφωνα με το συγκριτικό σχήμα 5.37, η $\varphi(\varepsilon;t)$ εμφανίζει παραπλήσιες τιμές παρουσία ή απουσία NO₂, για την ίδια θερμοκρασία. Σημειώνεται ότι το σχήμα παρουσιάζει τρεις χαρακτηριστικές καμπύλες με ισάριθμα μέγιστα που τεκμηριώνει την ύπαρξη τριών ειδών ενεργών κέντρων (Katsanos et al., 1999). Η πρώτη περιοχή αφορά σε χημειορόφηση, με τυχαία κατανομή των ενεργών κέντρων. Οι υπόλοιπες δύο περιοχές εμφανίζονται λόγω δυνάμεων Van der Waals, με τοπογραφία patchwise (Roubani-Kalantzopoulou, 2008). Παρατηρείται ότι η τρίτη περιοχή εμφανίζεται

συντομότερα παρουσία του NO_2 , στοιχείο που δηλώνει ότι η παρουσία του τελευταίου επιταχύνει το φαινόμενο της προσρόφησης του C_2H_2 . Ανάλογα ισχύουν και για την τοπική ισόθερμο, θ .

Όσον αφορά στη συγκέντρωση του αερίου υδρογονάνθρακα c_y , υπεράνω της επιφάνειας του στερεού προσροφητή (αυτού που δεν έχει προσροφηθεί αλλά βρίσκεται σε ισορροπία με το προσροφημένο), αυτή εμφανίζει χαμηλότερη τιμή απουσία NO_2 . Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το NO_2 καταλαμβάνει τα πρώτα ενεργά κέντρα της επιφάνειας και ο υδρογονάνθρακας (C_2H_2) τα υπόλοιπα.

Με περαιτέρω διερεύνηση των συσχετισμών των διαφόρων φυσικοχημικών μεγεθών εξάγονται ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Συσχετίζοντας τις τιμές της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$, με την ενέργεια των πλευρικών αλληλεπιδράσεων, β , φαίνεται να εμφανίζονται δύο χαρακτηριστικές περιοχές (Σχ. 5.38, 5.41, 5.42), όχι τρεις όπως στη συσχέτιση $\varphi(\varepsilon;t)$ (Σχ. 5.37, 5.39, 5.40) σε σχέση με τον χρόνο t , που αποδίδονται στις ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της προσροφημένης ένωσης. Η πρώτη περιοχή αποδίδεται στις ελκτικές αλληλεπιδράσεις των γειτονικών μορίων, που έχουν ήδη προσροφηθεί. Η δεύτερη περιοχή αναφέρεται σε ελκτικές δυνάμεις μεταξύ μορίων προσροφημένων στην επιφάνεια του στερεού με άλλα που είναι απομακρυσμένα και συγκρατούνται σε ένα δεύτερο στρώμα. Η ανάλυση αυτή επιτρέπει να υπολογιστεί το ποσοστό των προσροφημένων μορίων.

Η μεταβολή της τοπικής ισοθέρμου προσροφήσεως, θ , σε σχέση με την ενέργεια των πλευρικών αλληλεπιδράσεων, β , παρουσιάζει ενδιαφέροντα στοιχεία, καθότι οι υψηλές τιμές της θ αντιστοιχούν σε χημειορόφηση του προσροφηθέντος αερίου, ενώ οι χαμηλότερες τιμές σε φυσική ρόφηση, λόγω των δυνάμεων Van der Waals. Διαπιστώνεται μία σταδιακή μείωση του θ μέχρι μία ελάχιστη τιμή, με ταυτόχρονη αύξηση του β , δηλαδή μία μείωση των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ προσροφητή και προσροφημένων μορίων με παράλληλη αύξηση των αντίστοιχων δυνάμεων μεταξύ των ήδη προσροφημένων μορίων, όπως εμφανίζονται στα σχήματα 5.38, 5.41, 5.42.

Στα ίδια σχήματα για τη μεταβολή του ε με το β , παρατηρείται ότι όσο η χημειορόφηση μειώνεται, όλο και περισσότερες δυνάμεις Van der Waals εμφανίζονται. Οι αρνητικές τιμές του β υποδηλώνουν χημειορόφηση (Σχ. 5.38, 5.41, 5.42). Στα διαγράμματα ε - β , θ - β και $\varphi(\varepsilon;t)$ - β οι αρνητικές τιμές εμφανίζονται πάντα στην ίδια τιμή του β για κάθε σύστημα.

Τα δύο μέγιστα του διαγράμματος $\varphi(\varepsilon;t)$ σε σχέση με το β (για θετικές τιμές του β) αντιστοιχούν στο δεύτερο και τρίτο μέγιστο των καμπυλών του $\varphi(\varepsilon;t)$ σε σχέση με το t , που αποδίδεται σε φυσική ρόφηση (Σχ. 5.38, 5.41 και 5.42).

Η πειραματική τοπική ισόθερμος προσρόφησης, θ , ως συνάρτηση της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως, ε , όπως εμφανίζεται στο σχήμα 5.43, μελετήθηκε εκτενώς, όπως επίσης και η κατανομή Gauss που παρουσιάζει η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ με την τοπική ενέργεια προσροφήσεως, ε . Τα διαγράμματα είναι χαρακτηριστικά, εμφανίζοντας το πρώτο ανάλογη συμπεριφορά με τα αποτελέσματα του Adamson (Adamson et al., 1996) και κατανομή Gauss για τη δεύτερη περίπτωση. Τονίζεται ότι όλα αυτά τα μεγέθη θ , ε , $\varphi(\varepsilon;t)$ λαμβάνονται στην παρούσα μελέτη πειραματικά (Roubani-Kalantzopoulou et al., 2008).

Είναι φανερές οι διαφορές στη συμπεριφορά των τριών υλικών, TiO₂, Κεραμικό και Μάρμαρο Πεντέλης υπό την επίδραση των αέριων ρυπαντών, που αποδίδονται τόσο στη δομή των στερεών, όσο και των ρυπαντών (Roubani-Kalantzopoulou et al., 2008).

Κατά τη μελέτη της επίδρασης των Αρωματικών ενώσεων σε οξείδια (Κεφ. 5.2) διαπιστώνεται αναλογία στη μορφή των σχημάτων που αντιστοιχούν στο ίδιο φυσικοχημικό μέγεθος, που υποδηλώνει μία συγκεκριμένη συμπεριφορά για ένα μέγεθος. Εστιάζοντας περισσότερο στα παραπάνω διαγράμματα εξάγεται ότι παρουσία NO₂ μειώνεται η τοπική ενέργεια προσροφήσεως, ε , (Πίνακας 5.1 & 5.2). Για το σύστημα C₆H₆ / PbO, το παραπάνω μέγεθος λαμβάνει τιμές μεταξύ 135 - 170 kJ mol⁻¹, όταν παρουσία NO₂ κυμαίνεται μεταξύ 125 και 150 kJ mol⁻¹ (Σχήμα 5.29 και Σχήμα 5.30). Για το σύστημα C₆H₇ / PbO είναι 150 - 185 kJ mol⁻¹ και 130 - 175 kJ mol⁻¹, αντίστοιχα.

Για τα συστήματα C₆H₆ / Cr₂O₃ και C₇H₈ / Cr₂O₃ διαπιστώνεται ότι η ε κυμαίνεται στην ίδια περιοχή, 140 - 175 και 145 - 182 KJ mol⁻¹, αντίστοιχα. Παρουσία όμως NO₂ η τιμή της κυμαίνεται μεταξύ 125 - 155 και 130 - 175 KJ mol⁻¹, αντίστοιχα. Εμφανίζεται ιδιαίτερη συμπεριφορά για το σύστημα C₆H₆ / TiO₂, όπου από 145 - 168 KJ mol⁻¹ η τοπική ενέργεια αυξάνεται σε 170 - 220 KJ mol⁻¹, γεγονός που απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.

Ανάλογη συμπεριφορά χαρακτηρίζει τη μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο κάθε οξείδιο, c^*_{smax} . Η μέγιστη μονοστρωματική χωρητικότητα εμφανίζει τιμές υψηλότερες κατά δύο με τρεις τάξεις παρουσία NO₂ για τα συστήματα C₆H₆ / PbO και C₇H₈ / PbO. Συγκεκριμένα

υπολογίζεται πειραματικά σε $3,8 \times 10^{-7}$ και $2,8 \times 10^{-7}$, αντίστοιχα (Πίνακας 5.1 & 5.2). Παρουσία NO_2 λαμβάνει τιμές $1,5 \times 10^{-5}$ και $2,8 \times 10^{-5}$, αντιστοίχως. Για το σύστημα $\text{C}_6\text{H}_6 / \text{TiO}_2$ η c^*_{smax} δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή.

Ομοίως το ίδιο μπορεί να εξαχθεί για τη συγκέντρωση του αερίου υπεράνω της επιφάνειας του στερεού προσροφητή, c_g . Παρουσία NO_2 αυξάνεται κατά μία με δύο τάξεις μεγέθους, κάτι που δεν ισχύει και πάλι για το σύστημα $\text{C}_6\text{H}_6 / \text{TiO}_2$ (Πίνακας 5.1).

Σημαντικά συμπεράσματα προκύπτουν από τα αποτελέσματα της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$, σε σχέση με το χρόνο, t και στην περίπτωση αυτή. Σε όλες τις περιπτώσεις το πρώτο μέγιστο στα διαγράμματα, που αποδίδεται στα αρχικά τοπικά ενεργά κέντρα, αυξάνεται παρουσία του NO_2 . Για το σύστημα $\text{C}_7\text{H}_8 / \text{TiO}_2$ είναι $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol KJ}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Παρουσία NO_2 αυξάνεται σε $7,1 \times 10^{-2} \text{ mol KJ}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Στα διαγράμματα της τοπικής ενέργειας προσροφήσεως, ε , με το χρόνο, t , εμφανίζονται τρεις διαφορετικές περιοχές (Σχ. 5.29, 5.31-5.34) (Agelakoroulou et al., 2007). Η πρώτη αντιστοιχεί σε τοπικά κέντρα, που ενεργοποιούνται από την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας μέχρι τα πρώτα 18 min. Στη δεύτερη περιοχή που αποδίδεται σε πλευρικές αλληλεπιδράσεις και περιλαμβάνει νέα ενεργά κέντρα, οι τιμές μειώνονται σε σχέση με την πρώτη στο χρονικό διάστημα 18 - 38 min.

Τη χρονική στιγμή που εμφανίζεται η χαμηλότερη τιμή της ε , η μονοστρωματική ρόφηση έχει ολοκληρωθεί. Μετά την ελάχιστη αυτή τιμή εμφανίζεται η τρίτη περιοχή, που αποδίδεται σε κάλυψη του στρώματος αυτού της μονομοριακής ρόφησης. Δηλαδή στο χρονικό εκείνο σημείο ελάχιστης τιμής της ε έχει επιτευχθεί η πλήρης κάλυψη του μονομοριακού στρώματος. Για το σύστημα $\text{C}_6\text{H}_6 / \text{PbO}$ οι τιμές αυτές για t και ε είναι 38 min και 138 kJ mol^{-1} , αντίστοιχα (Σχ. 5.29).

Στον ίδιο χρόνο παρουσιάζεται και η μεγαλύτερη τιμή για τη μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο κάθε οξείδιο, c^*_{smax} , όπως είναι φυσικό και αναμενόμενο. Το μέγιστο της τρίτης περιοχής υποδηλώνει κάλυψη πάνω από το στρώμα μονομοριακής ρόφησης, στοιχείο που πιστοποιεί και την αύξηση της τιμής της c^*_{smax} .

Ανάλογη συμπεριφορά διαπιστώνεται και για την τοπική ισόθερμο προσρόφησης, θ . Στην περιοχή του τρίτου μεγίστου αντιστοιχεί προσρόφηση που λαμβάνει χώρα μετά την ολοκλήρωση της μονομοριακής στρώσης ($t = 80 \text{ min}$) και πραγματοποιείται σε δεύτερη στρώση.

Στο διάγραμμα της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$, σε σχέση με το χρόνο, t , τα διαφορετικά είδη των ενεργών κέντρων φαίνονται να διαχωρίζονται καλά χρονικά. Ο σχετικός πληθυσμός τους προσδιορίζεται εύκολα από τον υπολογισμό των αντίστοιχων επιφανειών κάτωθι της χρονικής καμπύλης για τις διαφορετικές περιοχές. Για το σύστημα C_6H_6 / PbO (Σχ. 5.29) τα δύο πρώτα μέγιστα αντιστοιχούν σε κάλυψη του πρώτου μονοστρώματος και η επιφάνεια για χρόνους μεγαλύτερους των 38 min αντιστοιχεί σε κάλυψη πάνω από τη μονομοριακή στρώση. Οι Bakaev και Steele (1992) πραγματοποίησαν υπολογιστική προσομοίωση της προσρόφησης του αργού, Ar, πάνω σε TiO_2 . Τα αποτελέσματά τους είναι συγκρίσιμα με τα παραπάνω αποτελέσματα όσον αφορά στη μορφή της καμπύλης. Στην εργασία τους η κορυφή με την υψηλότερη ενέργεια προσροφήσεως, ε , αποδίδεται σε προσρόφηση στο ελάχιστο δυναμικό προσροφήσεως πάνω στην επιφάνεια. Η δεύτερη κορυφή με χαμηλότερο ε θεωρείται ότι δεν οφείλεται σε κέντρα προσροφήσεως της ελεύθερης επιφάνειας, αλλά σε ένα σέλας του δυναμικού προσροφήσεως, περιβαλλόμενο από άλλα ελαφρώς προσροφημένα είδη και παρέχοντας υποστήριξη σε μόρια πάνω σε αυτά τα σημεία. Αυτές οι περιοχές στην επιφάνεια, όπου η ολική ενέργεια ενός προσροφημένου μορίου έχει ελάχιστη τιμή, θεωρείται ότι αποτελούν νέες τοποθεσίες προσροφήσεως. Για την τρίτη κορυφή, τα μόρια είναι ελαφρώς συνδεδεμένα στο υπόστρωμα, στη δεύτερη στρώση του. Η προσρόφηση στη δεύτερη στρώση αρχίζει να εμφανίζεται και να μεγαλώνει όταν η πρώτη στρώση έχει σχεδόν πλήρως ολοκληρωθεί. Με βάση την παραπάνω ανάλυση, το μοντέλο των Bakaev και Steele δείχνει να εξηγεί τα πειραματικά αποτελέσματα (Agelakopoulou et al., 2007).

Προκαλεί εντύπωση ότι το δεύτερο μέγιστο της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας έχει τις ίδιες τιμές για κάθε οργανικό ρυπαντή, που είναι 8×10^{-2} για όλα τα συστήματα του C_6H_6 και $7,5 \times 10^{-2}$ για όλα τα συστήματα του C_7H_8 , όπως εμφανίζονται στους Πίνακες 5.1 και 5.2.

Από τα πειραματικώς προσδιορισμένα μεγέθη, που έχουν σχέση με την προσρόφηση στα διάφορα οξειδία, παρατηρείται ότι υπάρχουν διαφορές στη συμπεριφορά των στερεών σε σχέση με τους αέριους ρυπαντές. Συγκεκριμένα, το Cr_2O_3 συμπεριφέρεται διαφορετικά από το TiO_2 , παρουσιάζοντας μικρότερο συνεργιστικό αποτέλεσμα. Τα PbO και TiO_2 εμφανίζουν ανάλογη συμπεριφορά. Φαίνεται ότι η συμπεριφορά των στερεών όσον αφορά στην προσρόφηση, δεν εξαρτάται αποκλειστικά και μόνον από τις τιμές του εξωτερικού πορώδους και της ειδικής επιφάνειας των στερεών προσροφητών. Η δομή των εξεταζόμενων στερεών και

αερίων είναι συνυπεύθυνη για τις παρουσιαζόμενες διαφορές στην προσρόφηση (Agelakopoulou et al., 2007).

Συμπερασματικά, μελετάται το φαινόμενο της προσρόφησης αναλυτικά και σε βάθος για διάφορα και διαφορετικά υλικά. Προσδιορίζεται ένας μεγάλος αριθμός φυσικοχημικών-ενεργειακών τοπικών μεγεθών που περιγράφουν το φαινόμενο της προσρόφησης, που αποτελεί τη βάση και για κάθε χημική αντίδραση. Με τον τρόπο αυτό γίνεται διαχωρισμός και οριοθέτηση μεταξύ φυσικής προσρόφησης και χημειορόφησης και μελετάται το φαινόμενο σε μοριακό επίπεδο. Γενικότερα η επίδραση των αερίων ρύπων σε στερεά είναι πολύ λεπτομερής και ακριβής με βάση την παραπάνω ανάλυση. Επίσης αποκαλύπτονται πληροφορίες τόσο για την τοπογραφία της επιφάνειας όσο και το μηχανισμό επίδρασης του αερίου στο στερεό (Roubani-Kalantzopoulou, 2008). Στην περίπτωση που μελετάται η ταυτόχρονη επίδραση δύο αερίων, η χρονική ανάλυση των προσδιοριζόμενων φυσικοχημικών παραμέτρων αποκαλύπτει σημαντικά συνεργιστικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του κάθε στερεού προσροφητή.

Τονίζεται για μία ακόμη φορά ότι όλα τα φυσικοχημικά μεγέθη που προσδιορίζονται με την εν λόγω μέθοδο της Αεριοχρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής (RF-IGC) προκύπτουν πειραματικά, χωρίς τις προσεγγίσεις της κλασικής IGC, χωρίς την εκ των προτέρων παραδοχή κάποιας γνωστής ισοθέρμου και με τη δυνατότητα να μελετηθεί το φαινόμενο της προσρόφησης εν τω γεννάσθαι και σε μοριακό επίπεδο. Η μέθοδος της RF-IGC εν αντιθέσει προς την κλασική ανάστροφη χρωματογραφία, IGC, λαμβάνει υπόψη τη ρόφηση, το επίπεδο ρόφησης, τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, καθώς επίσης δεν εξαρτάται από το φέρον αέριο (Roubani-Kalantzopoulou, 2009). Η εξέταση τόσων συστημάτων επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων με ακρίβεια και σαφήνεια, που οφείλεται και στην αυστηρή μαθηματική και φυσικοχημική τεκμηρίωση της μεθόδου.

Είναι αξιομνημόνευτο, ότι μέσω των σχετικών δημοσιεύσεων, γίνεται αναφορά του όλου έργου σε βιβλία και επιστημονικές ανασκοπήσεις μεγάλων εκδοτικών οίκων. Σε δύο Review articles που εκδόθηκαν το έτος 2000 τόσο από την American Chemical Society όσο και από την Elsevier και αφορούσαν στην Inverse Gas Chromatography και τις δυνατότητές της στη μελέτη των υλικών, σημαντική αναφορά έχει γίνει στην ερευνητική δουλειά που έχει συντελεστεί στο ΕΜΠ τα τελευταία χρόνια.

Τέλος, συνεχίζεται η μελέτη με την RF-IGC σε θέματα Κινητικής Αντιδράσεων και Κατάλυσης με νεότερα ερευνητικά προγράμματα τόσο στην Ελλάδα, όσο και στο εξωτερικό.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η δεύτερη επιστημονική περιοχή βασίζεται σε μία νέα χρωματογραφική μέθοδο, την Αεριοχρωματογραφία Αναστρεφόμενης Ροής (Reversed Flow- Inverse Gas Chromatography) η οποία εφαρμόστηκε για την εμβριθή μελέτη της προσρόφησης αερίων ρυπαντών σε μία σειρά προσροφητών, με μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Προσδιορίστηκαν πειραματικά νέα φυσικοχημικά μεγέθη και έγινε χρονική ανάλυση αυτών: (α) της ισοθέμου προσροφήσεως, (β) της μέγιστης μονοστρωματικής συγκέντρωσης, (γ) της ενέργειας προσροφήσεως, (δ) της κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως και της επίδρασης του MB (M_T) του προσροφουμένου μορίου σε αυτήν (ε) καθώς και της ενέργειας πλευρικών αλληλεπιδράσεων. Έλαβε χώρα φυσικοχημικός χαρακτηρισμός της ετερογενούς επιφάνειας, διαχωρισμός των ενεργών κέντρων σε τρεις κατηγορίες, μελέτη συνέργειας ρύπων και πλήρης φυσικοχημική μελέτη της μονοστρωματικής κάλυψης (submonolayer adsorption). Τέλος δόθηκαν απαντήσεις στα εξής ερωτήματα:

1. Ποία η σχέση της ισοθέμου προσροφήσεως με την ενέργεια προσροφήσεως και έγινε σύγκριση με υπολογιστικά μοντέλα
2. Ποία η σχέση ισοθέμου προσροφήσεως με την ενέργεια πλευρικών αλληλεπιδράσεων
3. Ποία η σχέση ενέργειας προσροφήσεως και ενέργειας πλευρικών αλληλεπιδράσεων
4. Κατηγορίες ενεργών κέντρων, που ενεργοποιούνται σε διαφορετικούς χρόνους
5. Οριοθέτηση χημειορόφησης και φυσικής ρόφησης και σχέση των δύο. Εμφάνιση δυνάμεων Van der Waals
6. Επίδραση είδους προσροφητή στα φυσικοχημικά μεγέθη
7. Επίδραση χημικής σύστασης προσροφουμένης ουσίας στο φαινόμενο της προσρόφησης

Τέλος έγιναν συγκρίσεις και σχολιασμός των αποτελεσμάτων.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Adamson, W.A. (1996). Physical adsorption of vapors-three personae. *Colloids and Surfaces A, Vol 118*, 193-201.
- Αγγελακοπούλου, Τ., Μαργαρίτη, Σ., Μπασιώτης, Ι., Σιώκος, Β., Μεταξά, Ε., Καραγιάννη, Χ. & Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ. (2007). Φυσικοχημική μελέτη της επίδρασης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε υλικά πολιτιστικής κληρονομιάς-μετρήσεις, μηχανισμοί, μοντέλα. ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ Συνέδριο για την Επιστημονική Έρευνα στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 5-8 Ιουλίου 2007. Πλωμάρι.
- Agelakopoulou, T., Bassiotis, I., Margariti, S., Siokos, V., Metaxa, E., & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2007). Diffusion as a basis for physicochemical quantities determination by RF-IGC. *Diffusion Fundamentals II, 26-29 August 2007*. L' Aquila.
- Agelakopoulou, T., Bassiotis, I., Margariti, S., Siokos, V., Metaxa, E. & Roubani – Kalantzopoulou, F. (2007). Influence of nitrogen dioxide and acetylene on marbles, ceramics and pigments. *10th International Conference on Environmental Science and Technology, 5-7 September 2007* (pp.1261-1268). Kos.
- Agelakopoulou, T., Bassiotis, I., Metaxa, E. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2007). Benzene and toluene influence with or without nitrogen oxide on inorganic pigments of works of art-Part II. *Atmospheric Environment, Vol 41*, 2009-2018. doi: 10.1016/j.atmsenv.2006.10.002
- Arvaniti, I., Netos, V., Siokos, V., Metaxa, E. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2010). Relation between adsorption and catalysis in the case of NiO and Co₃O₄. *Applied Surface Science, Vol 256*, pp. 5559-5565. doi: 101016/j.apsusc.2009.12.147
- Bakaev, V. & Steele, W. (1992). Computer simulation of the adsorption of argon on the surface of titanium oxide. 1. Crystalline rutile. *Langmuir, Vol 8*, 1372-1378.
- Bakaeva, T., Pantano, C., Loope, C. & Bakaev, V. (2000). Heterogeneity of the glass fiber surface from Inverse Gas Chromatography. *Journal of Physical Chemistry B, Vol 104*, 8518-8526.

- Bassiotis, I., Agelakopoulou, T., Margariti, S., Siokos, V., Metaxa, E., Karagianni, Ch. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2007). Influence of atmospheric pollution on materials of culture heritage. A physicochemical study', *5th WSEAS International Conference on Environment, Ecosystems & Development, 14-16 December 2007*. Tenerife.
- Brendlé, E. & Papirer, E. (2007). Surface properties characterization by Inverse Gas Chromatography (IGC) applications. In M. Nardin & E. Papirer, *Powders and Fibers. Interfacial Science and Applications* (pp. 47-122). New York: CRC Press.
- Charmas, B. & Lebeda., R. (2000). Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces. Applications of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents. *Journal of Chromatography A, Vol 886*, 133-152.
- Gauden, P., Kowalczyk, P. & Terzyk, A.P. (2003). Toward solving the unstable linear Fredholm equation of the first kind: A new procedure called the adsorption stochastic algorithm (ASA) and its properties. *Langmuir, Vol 19*, 4253-4268.
- Κολλιόπουλος, Α., Αγγελακοπούλου, Τ., Μπασιώτης, Ι., Μεταξά, Ε. & Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ. & Κατσάνος, Ν.Α. (2007). Μελέτη της επίδρασης βενζολίου και τολουολίου παρουσία ή απουσία διοξειδίου του αζώτου σε πιγμέντα έργων τέχνης. *6^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Μάϊος 2007*, Αθήνα.
- Kalantzopoulos, A., Birbatakou, S. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (1998). Benzene and toluene influence with or without nitrogen dioxide on inorganic pigments of works of art. *Atmospheric Environment, Vol 32*, 1811-1816.
- Καλογήρου, Ε. (2001). Συγκριτική αξιολόγηση μαθηματικών προτύπων προσδιορισμού φυσικοχημικών μεγεθών που αφορούν την αέρια ρύπανση με αντίστροφη αεριοχρωματογραφία. (Αδημοσίευτη Διδακτορική Διατριβή). Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα.
- Kalogirou, E., Bassiotis, I., Artemiadi, Th., Margariti, S., Siokos, V. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2002). Experimental adsorption isotherms based on inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography, A, Vol 969*, 81-86.
- Karagiorgos, G. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (1998). *Zeitschrift fur Physikalische Chemie, Vol 203*, 231-246

- Katsanos, N.A. (1998). *Flow Perturbation Gas Chromatography*. New York: Marcel Dekker.
- Katsanos, N.A., Arvanitopoulou, E., Roubani-Kalantzopoulou, F. & Kalantzopoulos, A. (1999). Time distribution of adsorption energies, local monolayer capacities and local isotherms on heterogeneous surfaces by Inverse Gas Chromatography. *Journal of Physical Chemistry B, Vol 103*, 1152-1157.
- Katsanos, N.A., Iliopoulou, E., Roubani-Kalantzopoulou, F. & Kalogirou, E. (1999). Probability density function for adsorption energies over time on heterogeneous surfaces by Inverse Gas Chromatography. *Journal of Physical Chemistry B, Vol 103*, 10228-10233.
- Katsanos, N.A. & Roubani-Kalantzopoulou F. (1995). *Journal of Chromatography A, Vol 710*, 191-228.
- Katsanos, N.A. & Roubani-Kalantzopoulou F. (2000). Advances in physico-chemical measurements using inverse gas chromatography in P.R. Brown & E. Gushka (Eds). *Advances in Chromatography* (pp. 231-273). New York: Marcel Dekker.
- Katsanos, N.A., Roubani-Kalantzopoulou, F., Iliopoulou, E., Bassiotis, I., Siokos, V., Vrahatis, M. & Plagianakos, V.P. (2002). Lateral molecular interaction on heterogeneous surfaces experimentally measured. *Colloids and Surfaces, Vol 201*, 173-180.
- Margariti, S., Bassiotis, I. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2004). Physicochemical characterization of interfaces. *Journal of Interface Science, Vol 274*, 413-420.
- Metaxa, E., Agelakopoulou, T., Bassiotis, I., Karagianni, Ch. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2009). Gas chromatographic study of degradation phenomena concerning building and cultural heritage materials. *Journal of Hazardous Materials, Vol 164*, 592-599.
- Metaxa, E., Agelakopoulou, T., Bassiotis, I., Margariti, S., Siokos, V. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2007). Time-resolved gas chromatography applied to submonolayer adsorption. Modeling and experimental approach. *Applied Surface Science, Vol 253*, 5841-5845. doi: 10.1016/j.apsusc.2006.1.041
- Metaxa, E., Agelakopoulou, T., Bassiotis, I., Margariti, S., Siokos, V. & Roubani-Kalantzopoulou, F., (2006). Time - Resolved Gas Chromatography applied to submonolayer adsorption - modeling and experimental approach. *ISSHAC-6, August 2006*. Zakopane.

- Poole, C. (2003). *The Essence of Chromatography*. Amsterdam: Elsevier.
- Ritter, J. & Al-Muhtaseb, S. (1998). New model that describes adsorption of laterally interacting gas mixtures on random heterogeneous surfaces. 1. Parametric study and correlation with binary data. *Langmuir*, Vol 14, pp. 6528-6538. doi:10.1021/la980097r
- Ross S. & Olivier, J.P. (1964). *On Physical Adsorption*. New York: Wiley/Interscience.
- Roubani-Kalantzopoulou, F. (2004). Determination of isotherms by gas-solid chromatography. Applications. *Journal of Chromatography A*, Vol 1037, pp. 191-221. doi: 10.1016/j.chroma.2003.1.005
- Roubani-Kalantzopoulou, F. (2009). Time-resolved analysis chromatographic analysis and mechanisms in adsorption and catalysis. *Journal of Chromatography A*, Vol 1116, pp. 1567-606. doi: 10.1016/j.chroma.2008.11.058
- Roubani-Kalantzopoulou, F. (2009). Relation between adsorption and catalysis in the case of NiO and Co₃O₄. Στο Τμητική Έκδοση για τον Καθηγητή ΕΜΠ Νικόλαο Σπυρέλλη (σσ. 275-284). Αθήνα: ΕΜΠ.
- Roubani-Kalantzopoulou, F., Agelakopoulou, T., Bassiotis, I., Margariti, S., Siokos, V. & Metaxa, E. (2008). Influence of nitrogen dioxide and acetylene on marbles, ceramics and pigments. *Global NEST Journal*, Vol 10 (No 2), 182-190.
- Roubani-Kalantzopoulou, F., Artemiadi, Th., Bassiotis, I., Katsanos, N.A. & Plagianakos, V. (2001). Time separation of adsorption sites on heterogeneous surfaces by Inverse Gas Chromatography. *Chromatographia*, Vol 53, 315-320.
- Roubani-Kalantzopoulou, F., Bassiotis, I., Artemiadi, Th., Margariti, S., Arvanitopoulou, A. & Katsanos, N.A. (2001). Simulation of the physicochemical processes in the atmosphere. *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol 10 (No 1), 98-102.
- Roubani-Kalantzopoulou, F., Bassiotis, I., Artemiadi, Th., Margariti, S., Arvanitopoulou, A. & Katsanos, N.A. (1999). Simulation of the physicochemical processes in the atmosphere. *10th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region, 2-6 October 1999* (p. 10). Alicante.

- Roubani-Kalantzopoulou, R., Bassiotis, I., Kalogirou, E., Katsanos, N.A., Iliopoulou, E. & Arvanitopoulou, A. (1999). Measurements and models in heterogeneous physicochemical processes in the atmosphere. *7th Conference Air Pollution, 27-29 July 1999*. Stanford.
- Roubani-Kalantzopoulou, F., Chaloulakou, A., Bassiotis, I. & Siokos, V. (1998). Kinetic Study of Homogeneous and Heterogeneous Reactions of ROGs and O₃, on Organic Pigments of Works of Art. *15th International Conference on Gas Kinetics, 6-10 September 1998* (pp. 304-305). Bilbao.
- Rudzinski, W. & Everret, D.H. (1992). *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*. New York, London: Academic Press.
- Rudzinski, W. & Jaroniec, M. (1974). Adsorption on heterogeneous surfaces: A new method for evaluating the energy distribution function. *Surface Science, Vol 42*, pp. 552-564. doi:10.1016/0039-6028(74)90038-7
- Stanley, B.J. & Guiochon, G. (1995). Calculation of adsorption energy distributions of silica samples using nonlinear chromatography. *Langmuir, Vol 11*, 1735-1743.
- Steele, W. (1974). *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*. Oxford: Pergamon.
- Siokos, V., Kaposos, J. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2002). Physicochemical characterization of inorganic pigments in the presence of gaseous pollutants. The role of ozone. *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol 216*, 1311-1321.
- Tylipaki, H., Margariti, S., Bassiotis, I. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2004). Time resolved chromatographic study and characterization of gas-solid interfaces. *Chromatographia, Vol 59* (No 3-4), 197-203.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Πίνακας Ι.1: Δεδομένα για τον υπολογισμό φυσικοχημικών παραμέτρων και ενεργειακών μεγεθών με το πρόγραμμα μη γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων energy.lat κατά την επίδραση διαφόρων υδρογονανθράκων σε SiO₂ (M300) σε χρωματογράφο με ανιχνευτή τύπου FID

Αριθμός ζευγών (H, t)	74
Παράγοντας απόκρισης	1
Διαιρέτης $H (I)$	1
Θερμοκρασία (K)	323,2
Μήκος L_1 (cm) (περιοχής z)	23,5
Μήκος L_2 (cm) (περιοχής y)	4,9
Όγκος (V_{G1}) του τμήματος L_1 της στήλης διάχυσης (cm ³)	2,155
Όγκος (V_{G2}) του τμήματος L_2 της στήλης διάχυσης (cm ³)	0,500
Πορώδες του στερεού E	0,44
Εγκάρσια διατομή στην y περιοχή AY (cm ²)	0,096
Ποσότητα στερεού ανά μονάδα μήκους AS (g/cm)	0,127
Ειδική επιφάνεια του στερεού SSA (cm ² /g)	15483
Γραμμομοριακή μάζα H/C (Kg/mol)*	...
Ογκομετρικός ρυθμός ροής του φέροντος αερίου V' (cm ³ /min)	26,1
Γραμμική ταχύτητα του φέροντος αερίου v (cm/s)	3,46
Ποσό του αντιδρώντος που εγγέεται N_B (mol)	$5 \cdot 10^{-5}$
Χρόνος εκκίνησης της διάχυσης T_1 (min)	4
Τελικός χρόνος της διάχυσης T_2 (min)	150

Στο παρακάτω σχήμα, που αποτελεί μια σχηματική απεικόνιση της στήλης διάχυσης, φαίνονται οι περιοχές y και z, επίσης δίνονται οι τύποι για τον υπολογισμό κάποιων μεγεθών του παραπάνω πίνακα.

$$AY = \frac{\pi d^2}{4} = 3.1416 \times \frac{0.35^2}{4} = 0.096$$

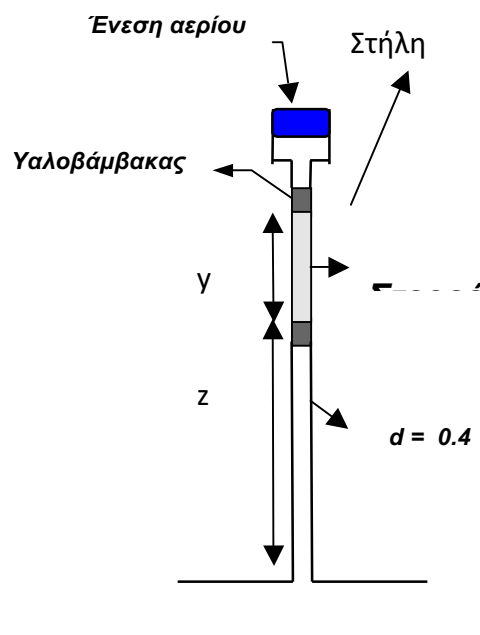
$$AS = \frac{\text{μάζα στερεού}}{L_2}$$

$$V_{G1} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot L_1 = 0.096 \times L_1$$

$$V_{G2} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot L_2 = 0.096 \cdot L_2$$

$$V' = (10 \text{ cm}^3/23) \text{ s} \times 60 \text{ s/min} = 26.1 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$v = \frac{10 \text{ cm}^3}{23 \text{ s} \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4}} = 3.46 \text{ cm/s}$$



* 0.042 για το C₃H₆, 0.028 για το C₂H₄, 0.026 για το C₂H₂, 0.03 για το C₂H₆, και 0.056 για το C₄H₈.

Πίνακας I.2: Δεδομένα για τον υπολογισμό φυσικοχημικών παραμέτρων και ενεργειακών μεγεθών με το πρόγραμμα μη γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων energy.lat για το σύστημα C₇H₈ / ZnO σε χρωματογράφο με ανιχνευτή τύπου FID

Αριθμός ζευγών (H, t)	60
Παράγοντας απόκρισης	1
Διαιρέτης $H (I)$	1
Θερμοκρασία (K)	393,2
Μήκος L_1 (cm) (περιοχής z)	20,5
Μήκος L_2 (cm) (περιοχής y)	4,5
Όγκος (V_{G1}) του τμήματος L_1 της στήλης διάχυσης (cm ³)	1,97
Όγκος (V_{G2}) του τμήματος L_2 της στήλης διάχυσης (cm ³)	0,43
Πορώδες του στερεού E	0,384
Εγκάρσια διατομή στην y περιοχή AY (cm ²)	0,09621
Ποσότητα στερεού ανά μονάδα μήκους AS (g/cm)	0,071
Ειδική επιφάνεια του στερεού SSA (cm ² /g)	17316
Γραμμομοριακή μάζα O ₃ (kg/mol)	$92 \cdot 10^{-3}$
Ογκομετρικός ρυθμός ροής του φέροντος αερίου V' (cm ³ /min)	26,0
Γραμμική ταχύτητα του φέροντος αερίου v (cm/s)	4,5
Ποσό του αντιδρώντος που εγχέεται N_B (mol)	$3,40 \cdot 10^{-5}$
Χρόνος εκκίνησης της διάχυσης T_1 (min)	4
Τελικός χρόνος της διάχυσης T_2 (min)	150

Πίνακας I.3: Δεδομένα για τον υπολογισμό φυσικοχημικών παραμέτρων και ενεργειακών μεγεθών με το πρόγραμμα μη γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων energy.lat για το σύστημα C₆H₆ / NO₂ / ZnO σε χρωματογράφο με ανιχνευτή τύπου FID

Αριθμός ζευγών (H, t)	66
Παράγοντας απόκρισης	1
Διαιρέτης $H (I)$	1
Θερμοκρασία (K)	363,2
Μήκος L_1 (cm) (περιοχής z)	20,5
Μήκος L_2 (cm) (περιοχής y)	4,5
Όγκος (V_{G1}) του τμήματος L_1 της στήλης διάχυσης (cm ³)	1,97
Όγκος (V_{G2}) του τμήματος L_2 της στήλης διάχυσης (cm ³)	0,43
Πορώδες του στερεού E	0,384
Εγκάρσια διατομή στην y περιοχή AY (cm ²)	0,09621
Ποσότητα στερεού ανά μονάδα μήκους AS (g/cm)	0,071
Ειδική επιφάνεια του στερεού SSA (cm ² /g)	17316
Γραμμομοριακή μάζα C ₆ H ₆ (kg/mol)	$78 \cdot 10^{-3}$
Ογκομετρικός ρυθμός ροής του φέροντος αερίου V' (cm ³ /min)	26,0
Γραμμική ταχύτητα του φέροντος αερίου v (cm/s)	4,5
Ποσό του αντιδρώντος που εγχέεται N_B (mol)	$3,38 \cdot 10^{-5}$
Χρόνος εκκίνησης της διάχυσης T_1 (min)	4
Τελικός χρόνος της διάχυσης T_2 (min)	150

Πίνακας I.4: Δεδομένα για τον υπολογισμό φυσικοχημικών παραμέτρων και ενεργειακών μεγεθών με το πρόγραμμα μη γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων energy.lat για το σύστημα $C_7H_8 / NO_2 / ZnO$ σε χρωματογράφο με ανιχνευτή τύπου FID

Αριθμός ζευγών (H, t)	60
Παράγοντας απόκρισης	1
Διαιρέτης $H (I)$	1
Θερμοκρασία (K)	393,2
Μήκος L_1 (cm) (περιοχής z)	20,5
Μήκος L_2 (cm) (περιοχής y)	4,5
Όγκος (V_{G1}) του τμήματος L_1 της στήλης διάχυσης (cm^3)	1,97
Όγκος (V_{G2}) του τμήματος L_2 της στήλης διάχυσης (cm^3)	0,43
Πορώδες του στερεού E	0,384
Εγκάρσια διατομή στην y περιοχή AY (cm^2)	0,09621
Ποσότητα στερεού ανά μονάδα μήκους AS (g/cm)	0,071
Ειδική επιφάνεια του στερεού SSA (cm^2/g)	17316
Γραμμομοριακή μάζα C_7H_8 (kg/mol)	$92 \cdot 10^{-3}$
Ογκομετρικός ρυθμός ροής του φέροντος αερίου V' (cm^3/min)	26,0
Γραμμική ταχύτητα του φέροντος αερίου v (cm/s)	4,5
Ποσό του αντιδρώντος που εγχέεται N_B (mol)	$3,40 \cdot 10^{-5}$
Χρόνος εκκίνησης της διάχυσης T_1 (min)	4
Τελικός χρόνος της διάχυσης T_2 (min)	150

Πίνακας I.5: Πειραματικές τιμές του ύψους των χρωματογραφικών κορυφών, H (cm) συναρτήσει του χρόνου, t (min), μετά από ένεση 3 μl C_6H_6 και 0,2ml NO_2 σε δείγμα ZnO , στους 363,2 K, με ανιχνευτή FID

A / A	H (cm)	t (min)	A / A	H (cm)	t (min)
1	4736	4	37	8000	76
2	14592	6	38	7808	78
3	23040	8	39	7680	80
4	29184	10	40	7584	82
5	32256	12	41	7520	84
6	32768	14	42	7456	86
7	31744	16	43	7392	88
8	30208	18	44	7264	90
9	28160	20	45	7008	92
10	26880	22	46	6912	94
11	25126	24	47	6752	96
12	23552	26	48	6656	98
13	21888	28	49	6624	100
14	20352	30	50	6464	102
15	17920	32	51	6400	104
16	17792	34	52	6336	106
17	16896	36	53	6272	108
18	15872	38	54	6208	110
19	14848	40	55	6080	112
20	14464	42	56	6048	114
21	13760	44	57	5952	116
22	13184	46	58	5888	118
23	12544	48	59	5760	120
24	12032	50	60	5696	122
25	11328	52	61	5632	124
26	10752	54	62	5504	128
27	10560	56	63	5376	132
28	10048	58	64	5248	135
29	9728	60	65	5184	138
30	9344	62	66	5152	5152
31	9152	64	67	5120	5120
32	9024	66	68	5088	5088
33	8960	68	69	5056	5056
34	8832	70			
35	8448	72			
36	8128	74			

Πίνακας I.6: Πειραματικές τιμές του ύψους των χρωματογραφικών κορυφών, H (cm) συναρτήσει του χρόνου, t (min), μετά από ένεση 3 μl C_7H_8 και 0,2 ml NO_2 σε δείγμα ZnO , στους 393,2 K, με ανιχνευτή FID

A / A	H (cm)	t (min)	A / A	H (cm)	t (min)
1	4480	4	34	4416	70
2	13760	6	35	4224	72
3	24320	8	36	4096	74
4	31104	10	37	3936	76
5	32640	12	38	3840	78
6	34560	14	39	3776	80
7	33792	16	40	3584	82
8	31616	18	41	3568	86
9	29440	20	42	3552	88
10	26752	22	43	3472	90
11	23936	24	44	3392	92
12	21376	26	45	3280	94
13	19328	28	46	3232	96
14	17280	30	47	3184	98
15	15488	32	48	3104	100
16	14720	34	49	3072	102
17	13568	36	50	3040	104
18	12160	38	51	2992	106
19	10880	40	52	2976	108
20	9984	42	53	2896	111
21	9152	44	54	2880	114
22	8384	46	55	2800	117
23	7808	48	56	2720	120
24	7168	50	57	2688	123
25	6944	52	58	2656	126
26	6528	54	59	2624	129
27	6112	56	60	2592	132
28	5824	58	61	2576	135
29	5472	60	62	2528	138
30	5280	62	63	2480	141
31	5024	64	64	2432	144
32	4736	66	65	2400	147
33	4576	68	66	2360	150

Πίνακας 1.7: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα C_2H_2/CaO , όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	85,000	0,34	0,124	4,036	0,454	8,759
8	89,461	1,67	0,642	8,556	-0,058	13,679
12	98,007	2,65	0,905	3,208	0,026	14,272
16	87,680	6,45	0,576	9,091	0,298	13,745
20	84,473	11,73	0,423	9,084	1,057	12,869
24	82,511	18,49	0,331	8,245	1,167	11,883
28	80,961	27,75	0,259	7,145	1,466	10,889
32	79,496	42,33	0,193	5,795	1,723	9,932
36	77,869	70,43	0,129	4,170	1,966	9,035
40	75,610	150,77	0,065	2,275	2,211	8,208
44	67,938	2453,02	0,004	1,601	2,463	7,453
48	74,373	234,3	0,048	1,703	2,723	6,767
52	75,949	136,38	0,087	2,957	2,998	6,146
56	76,694	107,28	0,116	3,809	3,288	5,584
60	77,112	94,59	0,137	4,388	3,599	5,076
64	77,352	88,49	0,151	4,774	3,937	4,617
68	77,481	85,79	0,161	5,019	4,303	4,202
72	77,533	85,17	0,166	5,159	4,703	3,826
76	77,528	85,98	0,169	5,218	5,14	3,485
80	77,480	87,9	0,169	5,215	5,618	3,176
84	77,398	90,72	0,166	5,163	6,14	2,896
88	77,290	94,35	0,163	5,072	6,711	2,641
92	77,160	98,75	0,158	4,949	7,337	2,409
96	77,012	103,88	0,152	4,802	8,022	2,198
100	76,850	109,76	0,146	4,636	8,772	2,006
104	76,676	116,41	0,139	4,455	9,592	1,831
108	76,492	123,85	0,132	4,265	10,491	1,672
112	76,299	132,14	0,125	4,067	11,475	1,527
116	76,100	141,33	0,118	3,865	12,552	1,394
120	75,895	151,48	0,111	3,663	13,731	1,273
124	75,695	162,67	0,104	3,461	15,021	1,163
128	75,471	174,97	0,097	3,26	16,434	1,062
132	75,253	188,48	0,091	3,066	17,981	0,970
136	75,033	203,32	0,084	2,876	19,673	0,889
140	74,810	219,57	0,079	2,693	21,526	0,810
144	74,585	237,38	0,073	2,517	23,554	0,740
148	74,359	256,86	0,068	2,348	25,774	0,676
150	74,245	262,78	0,065	2,267	26,961	0,646

Πίνακας 1.8: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα $C_2H_2/O_3/CaO$, όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	85,508	0,03	0,540	9,243	1,591	6,255
8	86,399	0,11	0,444	9,187	0,044	12,606
12	90,069	0,19	0,697	7,866	-0,068	14,714
16	101,373	0,24	0,956	1,578	0,015	15,132
20	88,873	0,47	0,690	7,961	0,24	14,722
24	85,417	0,76	0,540	9,245	1,124	13,904
28	83,242	1,16	0,428	9,113	1,331	12,909
32	81,51	1,72	0,332	8,259	1,476	11,866
36	79,882	2,66	0,243	6,839	1,761	10,844
40	78,079	4,55	0,156	4,896	2,02	9,878
44	75,509	10,66	0,072	2,489	2,275	8,985
48	68,808	120,34	0,007	0,253	2,536	8,167
52	74,997	12,84	0,068	2,353	2,8	7,424
56	76,279	8,38	0,109	3,621	3,072	6,751
60	76,874	6,97	0,137	4,401	3,361	6,142
64	77,178	6,4	0,155	4,874	3,671	5,592
68	77,317	6,19	0,166	5,142	4,006	5,094
72	77,352	6,19	0,171	5,268	4,372	4,643
76	77,314	6,32	0,172	5,29	4,77	4,234
80	77,221	6,55	0,169	5,233	5,205	3,863
84	77,087	6,88	0,165	5,119	5,681	3,526
88	76,921	7,29	0,158	4,959	6,201	3,219
92	76,73	7,78	0,151	4,765	6,771	2,94
96	76,518	8,36	0,142	4,547	7,394	2,686
100	76,29	9,03	0,134	4,311	8,075	2,454
104	76,149	9,79	0,125	4,064	8,821	2,243
108	75,796	10,66	0,116	3,811	9,637	2,05
112	75,535	11,65	0,107	3,558	10,53	1,874
116	75,266	12,77	0,099	3,307	11,506	1,713
120	74,992	14,03	0,090	3,062	12,574	1,566
124	74,712	15,45	0,083	2,824	13,742	1,432
128	74,428	17,04	0,076	2,598	15,02	1,31
132	74,141	18,84	0,069	2,382	16,417	1,198
136	73,851	20,85	0,062	2,178	17,945	1,095
140	73,558	23,11	0,057	1,987	19,616	1,002
146	73,116	27,03	0,049	1,725	22,42	0,876
148	72,968	28,49	0,046	1,644	23,441	0,838
150	72,82	30,04	0,044	1,566	24,509	0,801

Πίνακας 1.9: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα C_2H_6/CaO , όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	89	0,174	0,572	9,111	1,665	2,657
8	90,326	0,540	0,481	9,29	0,011	5,152
12	95,243	0,976	0,755	6,883	-0,046	5,783
16	98,918	1,433	0,865	4,337	0,039	5,844
20	91,563	2,768	0,628	8,698	0,236	5,781
24	88,656	4,435	0,500	9,304	0,968	5,559
28	86,783	6,479	0,412	9,015	1,149	5,267
32	85,321	9,097	0,340	8,353	1,282	4,944
36	84,028	12,693	0,275	7,422	1,498	4,613
40	82,766	18,105	0,213	6,244	1,714	4,288
44	81,408	27,368	0,154	4,838	1,918	3,976
48	79,754	46,940	0,096	3,239	2,119	3,681
52	77,205	113,848	0,042	1,507	2,322	3,405
56	72,191	708,921	0,007	0,265	2,531	3,148
60	77,191	114,955	0,046	1,647	2,745	2,911
64	78,46	74,118	0,075	2,585	2,966	2,692
68	79,08	60,409	0,096	3,221	3,199	2,490
72	79,415	54,385	0,110	3,642	3,446	2,304
76	79,589	51,715	0,119	3,907	3,709	2,132
80	79,658	50,907	0,124	4,054	3,992	1,974
84	79,651	51,325	0,126	4,111	4,296	1,828
88	79,589	52,667	0,126	4,099	4,624	1,693
92	79,484	54,786	0,124	4,031	4,976	1,568
96	79,343	57,620	0,120	3,921	5,356	1,453
100	79,174	61,152	0,115	3,778	5,766	1,347
104	78,981	65,403	0,109	3,61	6,208	1,249
108	78,768	70,417	0,103	3,425	6,684	1,158
112	78,538	76,256	0,096	3,226	7,198	1,074
116	78,293	83,009	0,089	3,021	7,753	0,996
120	78,035	90,777	0,082	2,813	8,351	0,889
124	77,767	99,684	0,076	2,606	8,996	0,825
128	77,488	109,875	0,069	2,402	9,691	0,765
132	77,202	121,522	0,063	2,204	10,44	0,710
136	76,907	134,822	0,057	2,014	11,249	0,659
140	76,606	150,002	0,052	1,834	12,12	0,611
144	76,299	167,301	0,047	1,664	13,06	0,567
148	75,987	187,060	0,042	1,504	14,073	0,526
150	75,829	197,954	0,040	1,429	14,608	0,507

Πίνακας I.10: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα $C_2H_6/O_3/CaO$, όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	88,769	0,006	0,336	8,3	0,782	2,557
8	90,449	0,026	0,513	9,298	-0,128	4,637
12	94,76	0,044	0,743	7,115	-0,057	5,224
16	101,438	0,059	0,914	2,928	0,026	5,309
20	92,338	0,111	0,668	8,247	0,217	5,177
24	89,167	0,178	0,529	9,272	0,964	4,941
28	87,144	0,264	0,430	9,119	1,165	4,654
32	85,558	0,379	0,346	8,425	1,273	4,350
36	84,14	0,546	0,271	7,348	1,528	4,045
40	82,723	0,818	0,200	5,946	1,748	3,750
44	81,127	1,343	0,132	4,269	1,955	3,470
48	78,971	2,771	0,069	2,386	2,158	3,209
52	73,645	18,879	0,011	0,396	2,363	2,966
56	76,952	5,673	0,038	1,352	2,571	2,741
60	78,686	9,096	0,073	2,504	2,783	2,533
64	79,443	2,409	0,097	3,266	3,003	2,342
68	79,841	2,127	0,114	3,768	3,235	2,166
72	80,051	2,002	0,126	4,087	3,483	2,004
76	80,146	1,956	0,132	4,275	3,748	1,855
80	80,163	1,960	0,136	4,367	4,033	1,717
84	80,123	1,998	0,136	4,384	4,339	1,590
88	80,041	2,064	0,135	4,346	4,668	1,473
92	79,926	2,153	0,132	4,264	5,023	1,365
96	79,785	2,264	0,128	4,149	5,406	1,265
100	79,624	2,396	0,123	4,009	5,819	1,173
104	79,446	2,549	0,117	3,85	6,264	1,087
108	79,254	2,723	0,111	3,678	6,744	1,008
112	79,052	2,921	0,105	3,497	7,262	0,935
116	78,84	3,143	0,099	3,311	7,82	0,867
120	78,62	3,391	0,092	3,123	8,421	0,804
124	78,394	3,668	0,086	2,935	9,07	0,746
128	78,163	3,974	0,080	2,751	9,769	0,692
132	77,927	4,315	0,075	2,57	10,523	0,642
136	77,688	4,692	0,069	2,396	11,336	0,596
140	77,445	5,019	0,064	2,228	12,212	0,553
144	77,2	5,570	0,059	2,068	13,156	0,513
148	76,953	6,079	0,054	1,915	14,174	0,476
150	76,829	6,353	0,052	1,842	14,712	0,458

Πίνακας I.11: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα C_2H_4/CaO , όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	87,371	0,022	0,450	9,211	1,254	3,702
8	88,883	0,091	0,491	9,301	0,006	7,015
12	93,352	0,159	0,743	7,099	-0,057	7,964
16	98,58	0,220	0,892	3,572	0,036	8,085
20	90,345	0,421	0,649	8,48	0,259	7,846
24	87,242	0,683	0,507	9,302	1,081	7,438
28	85,222	1,028	0,405	8,968	1,168	6,958
32	83,632	1,499	0,321	8,111	1,378	6,457
36	82,225	2,181	0,248	6,943	1,631	5,963
40	80,863	3,246	0,184	5,582	1,858	5,491
44	79,43	5,096	0,127	4,127	2,078	5,048
48	77,752	8,936	0,078	2,667	2,299	4,636
52	75,356	20,770	0,035	1,274	2,527	4,255
56	58,866	925,930	0,000	0,003	2,767	3,905
60	74,384	29,566	0,027	0,995	3,02	3,584
64	75,818	17,738	0,048	1,69	3,29	3,290
68	76,502	13,997	0,063	2,184	3,578	3,020
72	76,893	12,275	0,074	2,539	3,89	2,773
76	77,132	11,357	0,082	2,798	4,227	2,546
80	77,282	10,839	0,088	2,986	4,592	2,339
84	77,374	10,548	0,092	3,122	4,987	2,149
88	77,428	10,396	0,096	3,221	5,417	1,974
92	77,456	10,335	0,098	3,291	5,883	1,815
96	77,466	10,337	0,100	3,339	6,389	1,668
100	77,461	10,382	0,101	3,37	6,939	1,533
104	77,447	10,460	0,101	3,388	7,536	1,410
108	77,426	10,562	0,102	3,396	8,185	1,296
112	77,399	10,683	0,102	3,395	8,889	1,192
116	77,367	10,818	0,101	3,388	9,654	1,097
120	77,332	10,965	0,101	3,375	10,485	1,009
124	77,295	11,122	0,100	3,358	11,388	0,928
128	77,255	11,288	0,100	3,337	12,369	0,854
132	77,214	11,461	0,099	3,312	13,434	0,785
136	77,171	11,642	0,098	3,285	14,591	0,723
140	77,127	11,829	0,097	3,256	15,847	0,665
144	77,082	12,021	0,096	3,225	17,213	0,612
148	77,036	12,220	0,095	3,192	18,695	0,563
150	77,013	12,321	0,094	3,175	19,484	0,540

Πίνακας I.12: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα $C_2H_4/O_3/CaO$, όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	86,778	0,153	0,269	7,322	0,653	5,199
8	88,943	0,731	0,543	9,235	-0,033	8,961
12	94,886	1,177	0,811	5,697	-0,043	9,882
16	94,415	1,903	0,807	5,795	0,078	9,888
20	88,746	3,500	0,602	8,92	0,349	9,513
24	86,092	5,500	0,481	9,29	1,194	8,961
28	84,269	8,061	0,391	8,862	1,27	8,335
32	82,765	11,583	0,313	7,997	1,476	7,693
36	81,343	17,000	0,238	6,757	1,735	7,066
40	79,801	26,893	0,165	5,138	1,976	6,472
44	77,787	51,741	0,093	3,139	2,214	5,919
48	73,47	238,141	0,022	0,786	2,457	5,410
52	75,247	125,822	0,043	1,541	2,707	4,944
56	77,276	62,497	0,092	3,095	2,962	4,519
60	78,164	46,986	0,127	4,131	3,228	4,132
64	78,662	40,496	0,153	4,83	3,511	3,780
68	78,96	37,311	0,172	5,3	3,813	3,460
72	79,135	35,739	0,185	5,611	4,139	3,169
76	79,228	35,105	0,193	5,806	4,492	2,904
80	79,26	35,089	0,198	5,913	4,873	2,663
84	79,247	35,523	0,200	5,953	5,287	2,443
88	79,199	36,313	0,199	5,94	5,735	2,242
92	79,123	37,406	0,197	5,884	6,223	2,058
96	79,023	38,771	0,193	5,795	6,752	1,890
100	78,906	40,388	0,188	5,677	7,328	1,736
104	78,772	42,253	0,182	5,537	7,953	1,596
108	78,626	44,364	0,175	5,378	8,633	1,466
112	78,47	46,725	0,168	5,204	9,372	1,348
116	78,304	49,346	0,161	5,02	10,174	1,240
120	78,132	52,237	0,153	4,827	11,048	1,140
124	77,953	55,412	0,146	4,628	11,996	1,048
128	77,769	58,889	0,138	4,425	13,027	0,964
132	77,58	62,688	0,130	4,221	14,148	0,887
136	77,388	66,829	0,123	4,017	15,366	0,816
140	77,193	71,337	0,116	3,815	16,69	0,751
144	76,995	76,241	0,109	3,616	18,128	0,691
148	76,795	81,566	0,102	3,421	19,691	0,636
150	76,695	84,400	0,099	3,325	20,523	0,610

Πίνακας I.13: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα C_3H_6/CaO , όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{smax} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{smax} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	88,293	0,223	0,787	6,247	3,737	3,565
8	88,004	0,269	0,331	8,247	0,151	9,987
12	90,179	1,314	0,580	9,063	-0,053	12,507
16	94,669	1,805	0,785	6,28	-0,052	13,403
20	100,421	2,281	0,918	2,8	0,026	13,536
24	91,876	3,956	0,700	7,819	0,182	13,273
28	88,74	6,062	0,565	9,148	0,784	12,796
32	86,723	8,721	0,464	9,257	1,196	12,206
36	85,139	12,262	0,379	8,758	1,202	11,565
40	83,702	17,462	0,298	7,791	1,354	10,910
44	82,211	26,365	0,218	6,339	1,56	10,264
48	80,374	46,366	0,135	4,335	1,743	9,641
52	77,139	139,496	0,048	1,704	1,916	9,049
56	76,306	188,129	0,038	1,36	2,085	8,491
60	79,061	72,758	0,104	3,466	2,238	7,968
64	80,124	52,173	0,152	4,806	2,38	7,481
68	80,707	44,230	0,188	5,68	2,519	7,027
72	81,058	40,497	0,214	6,253	2,66	6,605
76	81,268	38,735	0,232	6,625	2,803	6,212
80	81,382	38,103	0,243	6,855	2,952	5,846
84	81,424	38,223	0,250	6,981	3,108	5,505
88	81,41	38,906	0,253	7,027	3,272	5,187
92	81,351	40,058	0,252	7,01	3,444	4,890
96	81,255	41,633	0,248	6,939	3,626	4,612
100	81,127	43,615	0,242	6,823	3,819	4,352
104	80,972	46,009	0,234	6,667	4,023	4,108
108	80,794	48,835	0,224	6,477	4,239	3,879
112	80,595	52,127	0,214	6,257	4,468	3,664
116	80,379	55,926	0,203	6,01	4,711	3,461
120	80,147	60,289	0,191	5,743	4,969	3,271
124	79,902	65,281	0,179	5,458	5,242	3,092
128	79,645	70,979	0,166	5,16	5,531	2,923
132	79,377	77,475	0,154	4,854	5,838	2,763
136	79,099	84,874	0,142	4,544	6,162	2,613
140	78,814	93,299	0,131	4,233	6,506	2,471
144	78,521	102,888	0,120	3,926	6,87	2,337
148	78,221	113,802	0,109	3,625	7,255	2,210
150	78,069	119,815	0,104	3,477	7,456	2,149

Πίνακας I.14: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα $C_3H_6/O_3/CaO$, όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	87,708	0,282	0,717	7,552	2,785	4,629
8	87,814	0,835	0,378	8,75	0,108	11,811
12	90,356	1,796	0,614	8,819	-0,063	14,488
16	96,01	2,382	0,834	5,147	-0,041	15,340
20	96,68	3,389	0,854	4,64	0,052	15,372
24	90,572	5,798	0,654	8,424	0,23	15,000
28	87,81	8,816	0,528	9,274	0,903	14,418
32	85,964	12,579	0,436	9,152	1,165	13,730
36	84,491	17,497	0,359	8,56	1,23	12,995
40	83,15	24,541	0,286	7,599	1,386	12,251
44	81,761	36,176	0,213	6,246	1,584	11,521
48	80,08	60,657	0,138	4,429	1,763	10,818
52	77,344	152,562	0,059	2,064	1,934	10,149
56	74,551	414,945	0,023	0,839	2,104	9,519
60	78,276	111,829	0,090	3,062	2,262	8,929
64	79,526	74,926	0,142	4,529	2,41	8,379
68	80,214	61,304	0,181	5,519	2,555	7,866
72	80,644	54,742	0,211	6,196	2,7	7,389
76	80,923	51,3008	0,233	6,659	2,849	6,945
80	81,102	49,557	0,250	6,971	3,003	6,531
84	81,206	48,879	0,261	7,173	3,163	6,147
88	81,253	48,949	0,268	7,293	3,33	5,788
92	81,255	49,595	0,271	7,347	3,506	5,454
96	81,218	50,724	0,271	7,35	3,691	5,141
100	81,148	52,283	0,268	7,308	3,887	4,849
104	81,051	54,251	0,264	7,227	4,093	4,575
108	80,93	56,624	0,257	7,113	4,312	4,319
112	80,788	59,41	0,249	6,967	4,543	4,078
116	80,627	62,63	0,240	6,795	4,788	3,852
120	80,45	66,315	0,230	6,597	5,047	3,639
124	80,259	70,504	0,220	6,377	5,322	3,439
128	80,055	75,243	0,208	6,139	5,612	3,251
132	79,84	80,588	0,197	5,884	5,92	3,074
136	79,615	86,606	0,185	5,616	6,246	2,906
140	79,381	93,371	0,174	5,339	6,591	2,748
144	79,139	100,968	0,162	5,054	6,956	2,599
148	78,889	109,496	0,151	4,766	7,343	2,459
150	78,762	114,144	0,145	4,622	7,544	2,391

Πίνακας I.15: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα C_4H_8/CaO , όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{smax} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{smax} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	94,233	0,058	0,959	1,466	22,607	0,462
8	89,733	0,155	0,167	5,181	0,408	3,480
12	89,731	0,517	0,408	8,988	0,162	5,638
16	90,822	0,878	0,532	9,265	-0,057	7,052
20	92,878	1,163	0,660	8,349	-0,115	7,882
24	96,766	1,343	0,813	5,648	-0,076	8,282
28	110,052	1,453	0,982	0,667	0,008	8,381
32	95,912	2,213	0,796	6,05	0,145	8,280
36	92,326	3,160	0,660	8,35	0,36	8,051
40	90,055	4,421	0,544	9,232	1,144	7,749
44	88,21	6,281	0,431	9,128	1,227	7,409
48	86,38	9,638	0,311	7,975	1,29	7,056
52	84,031	18,735	0,175	5,367	1,51	6,705
56	76,61	246,130	0,014	0,527	1,713	6,366
60	82,713	28,931	0,131	4,231	1,887	6,044
64	84,331	17,975	0,224	6,461	2,003	5,740
68	85,12	14,844	0,286	7,598	2,093	5,456
72	85,583	13,576	0,328	8,206	2,169	5,192
76	85,866	13,063	0,357	8,54	2,24	4,946
80	86,028	12,951	0,375	8,72	2,309	4,717
84	86,103	13,096	0,385	8,809	2,377	4,503
88	86,108	13,434	0,388	8,838	2,446	4,304
92	86,056	13,934	0,386	8,822	2,516	4,117
96	85,955	14,586	0,380	8,769	2,59	3,941
100	85,814	15,389	0,370	8,678	2,667	3,776
104	85,636	16,351	0,358	8,548	2,748	3,621
108	85,428	17,488	0,342	8,38	2,833	3,473
112	85,192	18,819	0,325	8,17	2,922	3,334
116	84,934	20,371	0,307	7,919	3,017	3,201
120	84,655	22,173	0,288	7,628	3,117	3,075
124	84,358	24,264	0,268	7,3	3,222	2,954
128	84,047	26,688	0,248	6,94	3,333	2,840
132	83,722	29,499	0,228	6,552	3,45	2,730
136	83,385	32,757	0,209	6,146	3,572	2,625
140	83,039	36,535	0,190	5,726	3,701	2,524
144	82,684	40,916	0,172	5,3	3,835	2,428
148	82,322	46,000	0,155	4,876	3,976	2,335
150	82,139	48,840	0,147	4,667	4,045	2,290

Πίνακας I.16: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα $C_4H_8/O_3/CaO$, όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	91,891	0,026	0,921	2,709	11,338	1,206
8	89,43	0,057	0,193	5,805	0,32	5,640
12	90,389	0,168	0,474	9,278	0,033	7,998
16	92,56	0,261	0,632	8,658	-0,083	9,186
20	96,937	0,318	0,811	5,707	-0,059	9,686
24	103,69	0,377	0,940	2,094	0,023	9,774
28	94,499	0,608	0,740	7,161	0,167	9,615
32	91,214	0,907	0,599	8,938	0,404	9,315
36	89,033	1,316	0,481	9,291	1,157	8,938
40	87,198	1,947	0,370	8,67	1,154	8,526
44	85,309	3,161	0,254	7,043	1,315	8,106
48	82,713	6,943	0,127	4,116	1,522	7,692
52	76,471	62,510	0,015	0,559	1,716	7,294
56	82,388	7,871	0,130	4,209	1,871	6,917
60	83,744	5,277	0,206	6,097	1,983	6,563
64	84,433	4,450	0,259	7,142	2,074	6,232
68	84,834	4,108	0,295	7,741	2,155	5,923
72	85,07	3,977	0,319	8,087	2,231	5,635
76	85,193	3,962	0,334	8,278	2,306	5,367
80	85,234	4,026	0,342	8,369	2,382	5,117
84	85,208	4,150	0,343	8,389	2,459	4,882
88	85,128	4,327	0,340	8,351	2,539	4,662
92	85,002	4,556	0,333	8,263	2,623	4,455
96	84,836	4,836	0,322	8,13	2,711	4,260
100	84,636	5,173	0,309	7,951	2,803	4,076
104	84,407	5,572	0,294	7,728	2,9	3,902
108	84,152	6,041	0,278	7,464	3,003	3,737
112	83,874	6,590	0,260	7,16	3,112	3,580
116	83,577	7,231	0,242	6,821	3,227	3,431
120	83,262	7,980	0,223	6,452	3,347	3,289
124	82,933	8,850	0,205	6,059	3,475	3,154
128	82,591	9,870	0,187	5,65	3,609	3,024
132	82,237	11,064	0,169	5,232	3,749	2,901
136	81,873	12,455	0,153	4,811	3,897	2,782
140	81,5	14,081	0,137	4,396	4,052	2,669
144	81,12	15,983	0,122	3,991	4,214	2,561
148	80,733	18,210	0,109	3,603	4,384	2,457
150	80,537	19,462	0,102	3,415	4,472	2,407

Πίνακας I.17: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα C_2H_2/SiO_2 (M300), όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{smax} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{smax} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	86,992	3,471	0,425	9,096	1,138	4,054
8	90,169	12,326	0,581	9,06	-0,043	7,241
12	105,699	18,634	0,967	1,18	0,008	7,729
16	89,538	50,670	0,571	9,115	0,27	7,472
20	85,753	106,930	0,368	8,652	0,934	7,015
24	83,665	181,880	0,269	7,324	1,136	6,511
28	82,483	253,190	0,229	6,568	1,38	6,010
32	81,782	310,280	0,213	6,246	1,59	5,526
36	81,309	356,680	0,207	6,105	1,799	5,068
40	80,942	397,510	0,203	6,022	2,02	4,637
44	80,633	435,720	0,200	5,95	2,259	4,234
48	80,36	472,720	0,196	5,874	2,519	3,861
52	80,112	509,190	0,193	5,789	2,804	3,515
56	79,883	545,530	0,189	5,696	3,118	3,197
60	79,669	582,070	0,184	5,595	3,463	2,904
64	79,467	619,110	0,180	5,485	3,845	2,637
68	79,273	656,940	0,175	5,368	4,266	2,392
72	79,086	695,950	0,170	5,243	4,732	2,168
76	78,903	736,520	0,164	5,111	5,247	1,965
80	78,723	779,120	0,159	4,971	5,816	1,779
84	78,543	824,290	0,153	4,824	6,446	1,611
88	78,363	872,680	0,147	4,668	7,143	1,458
92	78,18	925,095	0,141	4,504	7,914	1,319
96	77,992	982,480	0,134	4,331	8,767	1,193
100	77,798	1046,070	0,128	4,15	9,711	1,079
104	77,596	1117,390	0,121	3,958	10,755	0,976
108	77,382	1198,500	0,114	3,757	11,911	0,882
112	77,155	1292,110	0,107	3,544	13,19	0,798
116	76,911	1401,980	0,099	3,32	14,605	0,721
120	76,645	1533,380	0,091	3,084	16,17	0,652
124	76,351	1694,180	0,083	2,834	17,902	0,589
128	76,023	1896,210	0,075	2,57	19,819	0,532
132	75,648	2158,670	0,066	2,29	21,94	0,481
136	75,21	2515,360	0,057	1,994	24,286	0,435
140	74,684	3028,970	0,047	1,679	26,883	0,393
144	74,021	3835,680	0,038	1,345	29,756	0,355
148	73,127	5293,428	0,027	0,988	32,934	0,321
150	72,53	6574,070	0,022	0,801	34,648	0,305

Πίνακας I.18: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα $C_2H_2/O_3/SiO_2$ (M300), όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	88,213	3,375	0,362	8,593	0,96	2,976
8	91,867	12,480	0,605	8,894	-0,045	4,875
12	103,092	19,447	0,935	2,273	0,016	5,128
16	90,727	48,907	0,589	9,011	0,274	4,950
20	87,356	90,447	0,430	9,12	1,116	4,636
24	85,3	145,257	0,332	8,254	1,156	4,278
28	83,708	220,600	0,258	7,118	1,461	3,916
32	82,288	332,127	0,195	5,836	1,718	3,568
36	80,891	512,335	0,140	4,486	1,962	3,242
40	79,391	839,319	0,093	3,148	2,208	2,941
44	77,599	1558,200	0,054	1,902	2,463	2,666
48	74,95	4030,480	0,022	0,808	2,735	2,416
52	69,011	36004,190	0,003	0,097	3,027	2,189
56	74,452	4842,210	0,020	0,743	3,343	1,983
60	75,621	3175,960	0,032	1,165	3,687	1,797
64	76,129	2653,840	0,040	1,431	4,065	1,629
68	76,358	2451,410	0,045	1,589	4,479	1,476
72	76,438	2389,260	0,047	1,67	4,935	1,338
76	76,424	2405,980	0,048	1,696	5,438	1,213
80	76,35	2475,400	0,048	1,684	5,991	1,100
84	76,232	2584,920	0,046	1,645	6,601	0,997
88	76,085	2728,190	0,045	1,587	7,274	0,904
92	75,915	2902,110	0,043	1,518	8,015	0,820
96	75,728	3105,096	0,040	1,441	8,832	0,744
100	75,529	3337,387	0,038	1,36	9,733	0,675
104	75,321	3599,290	0,036	1,277	10,726	0,612
108	75,105	3892,466	0,033	1,195	11,821	0,551
112	74,883	4217,978	0,031	1,115	13,028	0,504
116	74,657	4578,220	0,029	1,038	14,359	0,457
120	74,428	4976,400	0,027	0,963	15,826	0,414
124	74,196	5414,390	0,025	0,893	17,442	0,376
128	73,962	5896,699	0,023	0,826	19,225	0,341
132	73,727	6425,200	0,021	0,763	21,189	0,309
136	73,49	7005,116	0,019	0,705	23,355	0,281
140	73,253	7642,380	0,018	0,649	25,742	0,255
144	73,015	8337,960	0,016	0,598	28,373	0,231
148	72,776	9102,180	0,015	0,551	31,274	0,210
150	72,657	9508,080	0,014	0,528	32,833	0,200

Πίνακας I.19: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα C_2H_4/SiO_2 (M300), όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	88,765	0,133	0,375	8,723	0,975	2,468
8	91,749	0,516	0,574	9,101	-0,082	4,269
12	104,325	0,774	0,942	2,038	-0,012	4,587
16	93	1,781	0,656	8,398	0,168	4,497
20	89,047	3,376	0,471	9,274	0,924	4,276
24	86,94	5,310	0,375	8,723	1,107	4,009
28	85,497	7,551	0,313	8,005	1,265	3,727
32	84,339	10,261	0,264	7,234	1,488	3,446
36	83,301	13,751	0,220	6,393	1,713	3,175
40	82,295	18,553	0,179	5,472	1,932	2,919
44	81,257	25,679	0,140	4,479	2,154	2,679
48	80,111	37,355	0,103	3,433	2,383	2,456
52	78,737	59,647	0,068	2,365	2,625	2,250
56	76,828	117,063	0,037	1,31	2,883	2,061
60	72,624	543,254	0,008	0,303	3,158	1,887
64	74,312	292,101	0,016	0,582	3,453	1,728
68	76,369	138,621	0,035	1,244	3,771	1,583
72	77,258	101,199	0,049	1,73	4,114	1,450
76	77,746	85,466	0,059	2,08	4,485	1,328
80	78,029	77,679	0,067	2,325	4,889	1,216
84	78,186	73,789	0,072	2,487	5,328	1,114
88	78,258	72,188	0,075	2,583	5,806	1,021
92	78,268	72,122	0,076	2,627	6,326	0,936
96	78,231	73,204	0,076	2,628	6,893	0,858
100	78,158	75,226	0,075	2,597	7,511	0,786
104	78,056	78,074	0,074	2,539	8,185	0,721
108	77,929	81,701	0,071	2,461	8,919	0,661
112	77,783	86,084	0,068	2,367	9,72	0,606
116	77,619	91,237	0,065	2,263	10,593	0,558
120	77,441	97,191	0,062	2,151	11,545	0,510
124	77,25	104,001	0,058	2,033	12,583	0,467
128	77,048	111,726	0,054	1,914	13,714	0,429
132	76,837	120,456	0,051	1,793	14,948	0,393
136	76,617	130,260	0,047	1,674	16,294	0,361
140	76,39	141,267	0,044	1,558	17,76	0,331
144	76,156	153,620	0,040	1,445	19,359	0,303
148	75,917	167,396	0,037	1,336	21,103	0,278
150	75,795	174,921	0,036	1,283	22,033	0,266

Πίνακας 1.20: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα $C_2H_4/O_3/SiO_2$ (M300), όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	88,743	1,545	0,512	9,298	1,531	2,008
8	88,983	5,888	0,474	9,28	0,019	4,132
12	94,424	10,520	0,737	7,221	-0,061	4,766
16	100,178	14,555	0,897	3,442	0,035	4,850
20	91,637	28,517	0,642	8,554	0,262	4,705
24	88,515	46,928	0,497	9,303	1,084	4,457
28	86,534	70,493	0,398	8,918	1,221	4,168
32	85,03	100,860	0,322	8,124	1,375	3,866
36	83,768	140,746	0,260	7,155	1,626	3,569
40	82,641	194,118	0,208	6,123	1,854	3,284
44	81,594	266,616	0,164	5,106	2,077	3,016
48	80,596	366,170	0,128	4,158	2,305	2,766
52	79,629	503,905	0,099	3,317	2,544	2,535
56	78,681	695,429	0,075	2,597	2,798	2,321
60	77,746	962,610	0,057	2,003	3,07	2,125
64	76,819	1336,110	0,043	1,524	3,363	1,946
68	75,897	1858,876	0,032	1,148	3,682	1,781
72	74,98	2590,795	0,024	0,857	4,028	1,630
76	74,066	3615,528	0,017	0,635	4,406	1,491
80	73,155	5049,380	0,013	0,468	4,817	1,364
84	72,247	7051,840	0,009	0,344	5,266	1,248
88	71,343	9844,460	0,007	0,252	5,757	1,142
92	70,446	13719,370	0,005	0,184	6,292	1,045
96	69,56	19054,600	0,004	0,135	6,878	0,956
100	68,685	26361,050	0,003	0,099	7,517	0,875
104	67,83	36202,600	0,002	0,073	8,216	0,801
108	67,006	49170,640	0,001	0,055	8,98	0,733
112	66,229	65631,740	0,001	0,041	9,815	0,670
116	65,501	86034,080	0,001	0,032	10,727	0,613
120	64,857	109337,300	0,001	0,025	11,724	0,561
124	64,32	133515,300	0,001	0,021	12,815	0,513
128	63,892	156504,000	0,000	0,018	14,005	0,470
132	63,577	176014,000	0,000	0,016	15,305	0,430
136	63,397	188162,100	0,000	0,015	16,729	0,393
140	63,332	192749,600	0,000	0,015	18,284	0,360
144	63,346	191814,300	0,000	0,015	19,981	0,329
148	63,435	185513,100	0,000	0,016	21,842	0,301
150	63,51	180432,600	0,000	0,016	22,834	0,288

Πίνακας I.21: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα C_3H_6/SiO_2 (M300), όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μ mol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μ mol cm ⁻³)
4	85,889	1,140	0,640	8,578	1,989	10,687
8	87,672	3,132	0,470	9,269	0,018	22,403
12	93,862	5,600	0,797	6,023	-0,041	25,204
16	93,376	9,755	0,779	6,407	0,073	25,238
20	87,541	20,370	0,524	9,283	0,327	24,359
24	84,777	35,803	0,380	8,77	0,965	23,165
28	82,969	55,972	0,293	7,709	1,036	21,867
32	81,559	82,470	0,231	6,605	1,269	20,555
36	80,259	121,244	0,177	5,427	1,46	19,272
40	78,846	189,470	0,126	4,087	1,632	18,041
44	76,973	355,439	0,073	2,519	1,796	16,872
48	72,963	1487,880	0,019	0,687	1,958	15,773
52	74,444	871,450	0,034	1,232	2,119	14,743
56	76,646	403,830	0,078	2,686	2,276	13,783
60	77,646	291,197	0,114	3,767	2,431	12,889
64	78,242	242,810	0,143	4,571	2,588	12,058
68	78,632	217,547	0,167	5,169	2,749	11,286
72	78,893	203,360	0,185	5,61	2,917	10,569
76	79,067	195,479	0,199	5,93	3,092	9,903
80	79,176	191,630	0,209	6,154	3,276	9,283
84	79,233	190,630	0,216	6,302	3,47	8,706
88	79,25	191,803	0,220	6,389	3,675	8,169
92	79,232	194,757	0,222	6,424	3,892	7,668
96	79,185	199,260	0,221	6,416	4,122	7,201
100	79,114	205,186	0,219	6,37	4,367	6,764
104	79,021	212,472	0,216	6,292	4,626	6,357
108	78,909	221,103	0,211	6,186	4,901	5,975
112	78,78	231,110	0,205	6,055	5,194	5,618
116	78,637	242,530	0,198	5,903	5,504	5,284
120	78,481	255,463	0,190	5,732	5,835	4,970
124	78,313	269,999	0,182	5,544	6,186	4,676
128	78,135	286,270	0,174	5,343	6,559	4,400
132	77,948	304,410	0,165	5,131	6,955	4,141
136	77,753	324,600	0,156	4,91	7,377	3,897
140	77,55	347,038	0,148	4,683	7,825	3,669
144	77,34	371,938	0,139	4,452	8,3	3,454
148	77,124	399,540	0,130	4,219	8,806	3,252
150	77,015	414,440	0,126	4,103	9,071	3,155

Πίνακας 1.22: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα $C_3H_6/O_3/SiO_2$ (M300), όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	86,422	0,479	0,599	8,942	1,898	7,953
8	87,087	1,714	0,436	9,151	0,054	18,167
12	90,467	33,299	0,675	8,159	-0,069	21,630
16	102,801	40,736	0,956	1,561	-0,011	22,446
20	91,691	75,996	0,731	7,32	0,129	22,153
24	87,368	12,959	0,553	9,198	0,388	21,368
28	85,357	19,870	0,439	9,165	1,128	20,358
32	83,726	28,646	0,356	8,53	1,178	19,255
36	82,379	40,250	0,288	7,626	1,309	18,129
40	81,123	56,966	0,226	6,513	1,512	17,017
44	79,808	84,432	0,167	5,179	1,693	15,944
48	78,226	140,369	0,109	3,604	1,865	14,922
52	75,8	323,192	0,051	1,785	2,034	13,957
56	70,132	2543,190	0,007	0,252	2,203	13,051
60	75,772	328,370	0,056	1,955	2,37	12,205
64	77,166	204,450	0,094	3,158	2,535	11,415
68	77,892	162,158	0,123	4,017	2,702	10,680
72	78,329	142,288	0,146	4,631	2,875	9,996
76	78,603	131,900	0,163	5,067	3,055	9,359
80	78,771	126,530	0,175	5,368	3,243	8,766
84	78,863	124,257	0,183	5,566	3,442	8,215
88	78,898	124,110	0,188	5,682	3,652	7,701
92	78,888	125,590	0,190	5,733	3,875	7,222
96	78,842	128,410	0,190	5,73	4,112	6,775
100	78,765	132,399	0,188	5,682	4,363	6,357
104	78,663	137,496	0,184	5,597	4,63	5,967
108	78,539	143,672	0,179	5,48	4,915	5,602
112	78,396	150,939	0,174	5,336	5,217	5,261
116	78,236	159,338	0,167	5,17	5,539	4,942
120	78,062	168,938	0,159	4,985	5,882	4,642
124	77,876	179,823	0,152	4,786	6,247	4,362
128	77,678	192,106	0,144	4,574	6,635	4,099
132	77,471	205,910	0,135	4,355	7,049	3,852
136	77,255	221,390	0,127	4,129	7,489	3,621
140	77,031	238,720	0,119	3,901	7,957	3,403
144	76,8	258,098	0,111	3,672	8,456	3,199
148	76,563	279,740	0,103	3,445	8,986	3,008
150	76,442	291,490	0,099	3,333	9,264	2,916

Πίνακας I.23: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα C_4H_8/SiO_2 (M300), όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	90,162	0,415	0,863	4,407	6,008	2,552
8	89,532	8,306	0,276	7,435	0,19	8,458
12	92,282	1,986	0,601	8,924	-0,055	10,700
16	99,394	2,642	0,867	4,295	-0,033	11,352
20	96,407	4,327	0,789	6,202	0,085	11,304
24	91,224	7,881	0,573	9,107	0,316	10,949
28	88,452	13,222	0,421	9,073	1,045	10,462
32	86,363	21,714	0,303	7,858	1,029	9,928
36	84,414	37,383	0,201	5,987	1,28	9,387
40	82,036	79,282	0,106	3,537	1,477	8,860
44	75,206	903,598	0,010	0,378	1,653	8,355
48	80,611	130,080	0,078	2,661	1,809	7,879
52	82,312	75,150	0,144	4,593	1,935	7,433
56	83,177	58,778	0,197	5,876	2,045	7,016
60	83,725	51,349	0,238	6,751	2,146	6,628
64	84,103	47,451	0,271	7,353	2,242	6,268
68	84,37	45,347	0,297	7,769	2,337	5,933
72	84,559	44,309	0,317	8,054	2,431	5,622
76	84,686	43,980	0,331	8,245	2,527	5,332
80	84,762	44,180	0,341	8,369	2,624	5,062
84	84,795	44,795	0,348	8,44	2,725	4,810
88	84,791	45,767	0,350	8,471	2,828	4,574
92	84,754	47,063	0,350	8,468	2,936	4,353
96	84,688	48,670	0,347	8,435	3,049	4,145
100	84,596	50,586	0,342	8,374	3,167	3,950
104	84,48	52,821	0,335	8,287	3,29	3,766
108	84,343	55,392	0,326	8,173	3,419	3,593
112	84,188	58,322	0,315	8,034	3,555	3,429
116	84,015	61,645	0,304	7,869	3,698	3,274
120	83,827	65,398	0,291	7,679	3,848	3,127
124	83,625	69,625	0,278	7,465	4,005	2,987
128	83,412	74,381	0,264	7,228	4,171	2,855
132	83,187	79,725	0,250	6,971	4,345	2,729
136	82,952	85,726	0,235	6,694	4,527	2,609
140	82,708	92,466	0,221	6,402	4,719	2,494
144	82,456	100,030	0,206	6,098	4,919	2,386
148	82,198	108,530	0,192	5,784	5,13	2,282
150	82,066	113,160	0,186	5,624	5,239	2,232

Πίνακας 1.24: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα $C_4H_8/O_3/SiO_2$ (M300), όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{smax} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{smax} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	91,338	0,004	0,876	4,05	6,818	1,591
8	90,234	0,008	0,260	7,161	0,22	5,730
12	92,541	0,02098	0,572	9,109	-0,051	7,459
16	97,931	0,0288	0,812	5,68	-0,049	8,043
20	99,587	0,04104	0,858	4,544	0,053	8,081
24	93	0,07447	0,629	8,685	0,258	7,861
28	89,948	0,124	0,468	9,266	0,991	7,526
32	87,716	0,2035	0,338	8,324	0,982	7,144
36	85,639	0,3555	0,222	6,425	1,26	6,753
40	83,065	0,793	0,112	3,688	1,474	6,369
44	68,504	158,096	0,001	0,023	1,662	6,002
48	82,045	1,1339	0,093	3,153	1,82	5,656
52	83,546	0,7083	0,161	5,024	1,944	5,332
56	84,314	0,5747	0,211	6,205	2,051	5,031
60	84,792	0,5145	0,250	6,978	2,15	4,751
64	85,111	0,4845	0,279	7,493	2,244	4,492
68	85,326	0,4701	0,301	7,837	2,338	4,251
72	85,465	0,4655	0,317	8,063	2,431	4,027
76	85,544	0,4676	0,328	8,206	2,527	3,818
80	85,575	0,4749	0,335	8,286	2,625	3,624
84	85,563	0,4866	0,337	8,317	2,727	3,442
88	85,515	0,5023	0,336	8,307	2,832	3,273
92	85,434	0,5218	0,333	8,262	2,943	3,114
96	85,326	0,545	0,327	8,185	3,059	2,964
100	85,192	0,5724	0,318	8,076	3,181	2,824
104	85,035	0,6039	0,308	7,938	3,309	2,691
108	84,859	0,6401	0,297	7,77	3,444	2,566
112	84,664	0,6813	0,284	7,573	3,585	2,447
116	84,454	0,7282	0,271	7,35	3,735	2,335
120	84,229	0,7814	0,257	7,1	3,892	2,229
124	83,991	0,8416	0,242	6,828	4,057	2,128
128	83,742	0,9097	0,227	6,536	4,231	2,032
132	83,483	0,9868	0,212	6,227	4,414	1,941
136	83,215	1,074	0,198	5,904	4,606	1,854
140	82,938	1,173	0,183	5,573	4,808	1,771
144	82,655	1,2846	0,169	5,236	5,02	1,692
148	82,365	1,4112	0,156	4,897	5,242	1,617
150	82,218	1,4806	0,149	4,729	5,358	1,581

Πίνακας 1.25: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα C_6H_6 / ZnO , όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{smax} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 363,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{smax} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	110,8	0,0886	0,9841	0,5170	-34,6480	0,3139
6	103,9	0,1196	0,8194	4,8999	-5,0369	1,5147
8	103,8	0,1793	0,7123	6,7868	-1,4471	2,9964
10	105,0	0,2472	0,7058	6,8768	-0,6501	4,1029
12	107,4	0,3051	0,7630	5,9893	-0,3274	4,7635
14	112,0	0,3431	0,8662	3,8370	-0,1371	5,0709
16	123,0	0,3736	0,9743	4,2834	0,0229	5,1375
18	110,3	0,5323	0,8088	5,1204	0,2226	5,0544
20	106,3	0,7466	0,6636	7,3925	1,0075	4,8859
22	103,6	1,0723	0,5202	8,2656	1,2971	4,6744
24	101,1	1,7092	0,3612	7,6407	1,2813	4,4461
26	97,5	4,0932	0,1646	4,5540	1,5486	4,2171
28	95,1	8,3300	0,0873	2,6391	1,8073	3,9961
30	98,8	3,0331	0,2565	6,3160	1,9668	3,7880
32	100,2	2,2835	0,3618	7,6467	1,9764	3,5949
34	101,1	2,0045	0,4350	8,1391	2,0286	3,4171
36	101,7	1,8703	0,4894	8,2754	2,0738	3,2545
38	102,2	1,7994	0,5318	8,2457	2,1128	3,1062
40	102,7	1,7614	0,5657	8,1360	2,1456	2,9712
42	103,1	1,7429	0,5935	7,9896	2,1726	2,8482
44	103,4	1,7370	0,6165	7,8297	2,1940	2,7363
46	103,7	1,7396	0,6357	7,6695	2,2102	2,6342
48	104,0	1,7486	0,6517	7,5168	2,2219	2,5410
50	104,3	1,7624	0,6651	7,3764	2,2295	2,4558
52	104,5	1,7801	0,6762	7,2511	2,2338	2,3778
54	104,7	1,8011	0,6853	7,1426	2,2352	2,3061
56	104,9	1,8250	0,6925	7,0517	2,2344	2,2401
58	105,1	1,8515	0,6981	6,9789	2,2319	2,1792
60	105,2	1,8806	0,7023	6,9242	2,2283	2,1229
62	105,3	1,9121	0,7050	6,8874	2,2240	2,0706
64	105,5	1,9460	0,7064	6,8680	2,2193	2,0220
66	105,5	1,9824	0,7066	6,8654	2,2147	1,9766
68	105,6	2,0213	0,7056	6,8788	2,2105	1,9342
70	105,6	2,0629	0,7035	6,9076	2,2069	1,8943
72	105,7	2,1073	0,7003	6,9505	2,2042	1,8568
74	105,7	2,1547	0,6960	7,0067	2,2025	1,8215
76	105,6	2,2054	0,6907	7,0748	2,2020	1,7880
78	105,6	2,2595	0,6844	7,1535	2,2027	1,7562
80	105,6	2,3176	0,6770	7,2413	2,2048	1,7260
82	105,5	2,3797	0,6687	7,3365	2,2082	1,6972
84	105,4	2,4465	0,6594	7,4372	2,2131	1,6696
86	105,3	2,5182	0,6492	7,5416	2,2193	1,6432
88	105,2	2,5955	0,6381	7,6475	2,2268	1,6178
90	105,1	2,6787	0,6261	7,7526	2,2357	1,5934
92	104,9	2,7686	0,6132	7,8546	2,2458	1,5698
94	104,8	2,8657	0,5995	7,9511	2,2571	1,5470
96	104,6	2,9708	0,5851	8,0395	2,2696	1,5249

98	104,4	3,0848	0,5699	8,1175	2,2832	1,5035
100	104,2	3,2084	0,5540	8,1827	2,2978	1,4827
102	104,0	3,3427	0,5375	8,2327	2,3135	1,4624
104	103,8	3,4887	0,5204	8,2653	2,3301	1,4427
106	103,6	3,6476	0,5028	8,2789	2,3477	1,4235
108	103,4	3,8207	0,4849	8,2716	2,3662	1,4047
110	103,2	4,0095	0,4666	8,2422	2,3855	1,3863
112	103,0	4,2155	0,4480	8,1897	2,4682	1,3683
114	102,7	4,4405	0,4293	8,1138	2,4859	1,3507
116	102,5	4,6864	0,4106	8,0142	2,5042	1,3334
118	102,2	4,9552	0,3918	7,8912	2,5232	1,3165
120	102,0	5,2493	0,3731	7,7455	2,5428	1,2999
122	101,7	5,5713	0,3545	7,5783	2,5632	1,2835
124	101,5	5,9238	0,3362	7,3910	2,5844	1,2675
126	101,2	6,3101	0,3183	7,1853	2,6062	1,2517
128	101,0	6,7335	0,3007	6,9632	2,6288	1,2361
130	100,7	7,1977	0,2835	6,7268	2,6522	1,2208
132	100,4	7,7068	0,2668	6,4785	2,6762	1,2058
134	100,2	8,2653	0,2507	6,2206	2,7011	1,1910
136	99,9	8,8782	0,2351	5,9555	2,7267	1,1764
138	99,6	9,5509	0,2201	5,6856	2,7530	1,1620
140	99,3	10,2895	0,2058	5,4130	2,7800	1,1478
142	99,1	11,1005	0,1921	5,1399	2,8078	1,1338
144	98,8	11,9911	0,1791	4,8683	2,8363	1,1200
146	98,5	12,9695	0,1667	4,5999	2,8655	1,1064
148	98,2	14,0443	0,1549	4,3362	2,8953	1,0929
150	98,0	15,2251	0,1439	4,0788	2,9259	1,0797

Πίνακας 1.26: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα C_7H_8 / ZnO , όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{smax} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 393,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{smax} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	138,7	2,5538	0,9998	0,0050	-16,3249	0,2818
6	112,8	2,8895	0,9238	2,1544	-13,6288	1,9566
8	112,5	3,6955	0,8284	4,3492	-2,7659	4,2887
10	113,9	4,6244	0,8014	4,8687	-1,0688	5,9608
12	117,0	5,3595	0,8417	4,0759	-0,4546	6,8914
14	124,8	5,7418	0,9395	1,7381	-0,1162	7,2561
16	122,9	6,8864	0,9146	2,3905	0,1663	7,2398
18	116,3	9,1346	0,7864	5,1384	1,1407	6,9863
20	113,2	11,8125	0,6796	6,6605	1,5832	6,5970
22	111,0	15,0901	0,5845	7,4292	1,7672	6,1405
24	109,2	19,4949	0,4900	7,6444	1,9982	5,6616
26	107,3	26,6998	0,3830	7,2288	2,3310	5,1885
28	104,9	44,6442	0,2429	0,0056	2,6446	4,7380
30	96,7	417,0080	0,0273	0,8137	2,9647	4,3196
32	104,1	55,0936	0,2163	5,1855	3,2785	3,9376
34	106,6	32,9071	0,3763	7,1797	3,5487	3,5930
36	108,1	26,1323	0,4902	7,6445	3,7999	3,2851
38	109,2	22,9442	0,5754	7,4736	4,0324	3,0116
40	110,2	21,1574	0,6409	7,0397	4,2418	2,7699
42	111,0	20,0642	0,6923	6,5157	4,4231	2,5570
44	111,7	19,3650	0,7331	5,9849	4,5723	2,3700
46	112,4	18,9107	0,7658	5,4869	4,6794	2,2059
48	113,1	18,6185	0,7920	5,0391	4,7592	2,0620
50	113,7	18,4387	0,8132	4,6470	4,8040	1,9358
52	114,3	18,3396	0,8303	4,3100	4,8149	1,8251
54	114,8	18,3005	0,8441	4,0247	4,7964	1,7279
56	115,3	18,3070	0,8553	3,7867	4,7513	1,6423
58	115,7	18,3493	0,8641	3,5911	4,6842	1,5669
60	116,1	18,4204	0,8711	3,4337	4,6013	1,5002
62	116,5	18,5155	0,8765	3,3104	4,5051	1,4410
64	116,9	18,6311	0,8805	3,2181	4,4023	1,3884
66	117,2	18,7652	0,8833	3,1540	4,2946	1,3414
68	117,4	18,9162	0,8849	3,1160	4,1865	1,2993
70	117,7	19,0835	0,8855	3,1025	4,0800	1,2614
72	117,9	19,2670	0,8850	3,1123	3,9780	1,2271
74	118,0	19,4672	0,8837	3,1446	3,8820	1,1959
76	118,1	19,6850	0,8813	3,1989	3,7941	1,1674
78	118,2	19,9216	0,8781	3,2749	3,7133	1,1413
80	118,2	20,1789	0,8798	3,3726	3,6402	1,1171
82	118,2	20,4591	0,8686	3,4919	3,5767	1,0948
84	118,2	20,7649	0,8623	3,6328	3,5210	1,0739
86	118,1	21,0994	0,8549	3,7953	3,4737	1,0544
88	118,0	21,4664	0,8463	3,9790	3,4341	1,0360
90	117,8	21,8703	0,8365	4,1836	3,4023	1,0186
92	117,7	22,3161	0,8254	4,4081	3,3773	1,0021
94	117,5	22,8097	0,8130	4,6512	3,3591	0,9864
96	117,2	23,3576	0,7991	4,9108	3,3469	0,9713

98	117,0	23,9676	0,7838	5,1843	3,3403	0,9569
100	116,7	24,6483	0,7669	5,4683	3,3388	0,9430
102	116,4	25,4099	0,7485	5,7585	3,3421	0,9296
104	116,1	26,2636	0,7285	6,0499	3,3497	0,9166
106	115,8	27,2227	0,7070	6,3365	3,3611	0,9040
108	115,5	28,3019	0,6840	6,6118	3,3762	0,8917
110	115,1	29,5184	0,6595	6,8689	3,3944	0,8797
112	114,8	30,8915	0,6337	7,1004	3,4157	0,8681
114	114,4	32,4433	0,6067	7,2990	3,4675	0,8567
116	114,1	34,1992	0,5787	7,4582	3,4936	0,8455
118	113,7	36,1881	0,5497	7,5718	3,5217	0,8346
120	113,3	38,4427	0,5218	7,6350	3,5517	0,8238
122	112,9	41,0007	0,4902	7,6445	3,5835	0,8133
124	112,5	43,9049	0,4601	7,5987	3,6169	0,8029
126	112,1	47,2041	0,4300	7,4976	3,6519	0,7928
128	111,7	50,9540	0,4003	7,3433	3,6882	0,7828
130	111,3	55,2182	0,3711	7,1394	3,7259	0,7729
132	110,9	60,0692	0,3427	6,8909	3,7648	0,7632
134	110,5	65,5897	0,3153	6,6042	3,8049	0,7537
136	110,0	71,8738	0,2891	6,2863	3,8461	0,7442
138	109,6	79,0295	0,2640	5,9443	3,8883	0,7350
140	109,2	87,1791	0,2404	5,5860	3,9316	0,7258
142	108,8	96,4630	0,2182	5,2182	3,9758	0,7168
144	108,4	107,0406	0,1975	4,8475	4,0209	0,7079
146	107,9	119,0942	0,1782	4,4799	4,0670	0,6991
148	107,5	132,8310	0,1604	4,1202	4,1140	0,6904
150	107,1	148,4890	0,1441	3,7725	4,1618	0,6819

Πίνακας I.27: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα $C_6H_6 / NO_2 / ZnO$, όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{max} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 363,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{max} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	104,6	0,43	0,8829	34,23	-8,662	1,167
6	102,4	0,63	0,7373	64,15	-2,523	3,139
8	103,2	0,91	0,6996	69,60	-0,950	5,114
10	105,3	1,18	0,7410	63,56	-0,440	6,398
12	109,4	1,37	0,8417	44,13	-0,188	7,027
14	129,8	1,46	0,9933	2,21	0,007	7,189
16	109,0	2,14	0,8147	50,00	0,249	7,059
18	104,8	3,03	0,6688	73,35	1,196	6,764
20	102,2	4,31	0,5340	82,41	1,385	6,388
22	99,8	6,52	0,3919	78,92	1,482	5,983
24	97,0	12,62	0,2212	57,05	1,760	5,579
26	87,2	247,06	0,0122	3,99	2,018	5,193
28	96,4	14,83	0,2173	56,32	2,228	4,834
30	98,3	9,88	0,3454	74,87	2,370	4,505
32	99,4	8,25	0,4353	81,41	2,484	4,207
34	100,2	7,48	0,5030	82,79	2,518	3,939
36	100,8	7,04	0,5562	81,75	2,602	3,698
38	101,4	6,79	0,5991	79,54	2,674	3,482
40	101,9	6,63	0,6344	76,81	2,733	3,289
42	102,4	6,53	0,6638	73,90	2,779	3,116
44	102,8	6,48	0,6885	71,03	2,813	2,961
46	103,2	6,46	0,7092	68,30	2,836	2,823
48	103,6	6,46	0,7266	65,78	2,848	2,698
50	104,0	6,48	0,7413	63,52	2,851	2,586
52	104,3	6,51	0,7535	61,52	2,846	2,486
54	104,6	6,56	0,7636	59,79	2,834	2,395
56	104,9	6,61	0,7718	58,33	2,817	2,313
58	105,1	6,68	0,7784	57,13	2,795	2,238
60	105,3	6,75	0,7834	56,20	2,771	2,170
62	105,5	6,83	0,7870	55,51	2,745	2,108
64	105,7	6,92	0,7894	55,05	2,717	2,051
66	105,8	7,02	0,7906	54,83	2,690	1,999
68	106,0	7,12	0,7906	54,83	2,663	1,951
70	106,1	7,23	0,7895	55,04	2,637	1,906
72	106,1	7,35	0,7873	55,46	2,613	1,865
74	106,2	7,48	0,7841	56,07	2,591	1,826
76	106,2	7,61	0,7798	56,86	2,571	1,790
78	106,2	7,76	0,7745	57,84	2,554	1,756
80	106,2	7,92	0,7682	58,98	2,539	1,725
82	106,1	8,09	0,7608	60,27	2,527	1,694
84	106,1	8,27	0,7523	61,71	2,517	1,666
86	106,0	8,47	0,7428	63,27	2,511	1,639
88	105,9	8,68	0,7322	64,93	2,507	1,613
90	105,7	8,91	0,7206	66,68	2,505	1,588
92	105,6	9,16	0,7078	68,49	2,506	1,564
94	105,4	9,44	0,6940	70,33	2,510	1,541
96	105,3	9,74	0,6792	72,16	2,515	1,519

98	105,1	10,06	0,6633	73,96	2,523	1,498
100	104,9	10,42	0,6464	75,70	2,532	1,478
102	104,7	10,81	0,6285	77,32	2,544	1,458
104	104,4	11,25	0,6097	78,80	2,557	1,438
106	104,2	11,72	0,5901	80,10	2,572	1,419
108	104,0	12,24	0,5697	81,18	2,588	1,401
110	103,7	12,81	0,5487	82,01	2,606	1,383
112	103,5	13,45	0,5271	82,55	2,625	1,365
114	103,2	14,15	0,5050	82,78	2,645	1,348
116	102,9	14,92	0,4825	82,69	2,718	1,331
118	102,6	15,77	0,4598	82,26	2,738	1,314
120	102,4	16,72	0,4370	81,48	2,759	1,298
122	102,1	17,77	0,4143	80,36	2,781	1,282
124	101,8	18,93	0,3917	78,90	2,803	1,267
126	101,5	20,21	0,3693	77,14	2,827	1,251
128	101,2	21,64	0,3473	75,07	2,851	1,236
130	100,9	23,22	0,3258	72,75	2,876	1,221
132	100,6	24,98	0,3049	70,19	2,902	1,206
134	100,3	26,93	0,2847	67,44	2,929	1,192
136	100,0	29,09	0,2652	64,53	2,957	1,178
138	99,7	31,50	0,2464	61,50	2,985	1,164
140	99,4	34,17	0,2285	58,39	3,014	1,150
142	99,0	37,15	0,2115	55,23	3,044	1,136
144	98,7	40,45	0,1954	52,07	3,075	1,123
146	98,4	44,13	0,1802	48,92	3,106	1,109
148	98,1	48,21	0,1658	45,81	3,138	1,096
150	97,8	52,76	0,1524	42,78	3,171	1,083

Πίνακας I.28: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα $C_7H_8 / NO_2 / ZnO$, όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{smax} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , για $T = 393,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{smax} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)
4	114,6	5,53	0,9740	7,73	-36,913	1,289
6	110,7	6,86	0,8640	35,95	-5,467	4,962
8	111,4	9,01	0,7963	49,61	-1,571	8,549
10	113,7	11,06	0,8087	47,33	-0,642	10,750
12	118,9	12,37	0,8898	29,99	-0,224	11,757
14	127,1	13,67	0,9632	10,85	0,063	11,941
16	116,0	18,72	0,8179	45,56	0,422	11,606
18	112,2	24,66	0,7039	63,76	1,494	10,969
20	109,8	31,61	0,6099	72,78	1,801	10,177
22	108,0	40,15	0,5244	76,29	2,081	9,325
24	106,4	52,07	0,4353	75,20	2,360	8,474
26	104,5	73,63	0,3278	67,40	2,726	7,661
28	101,6	145,13	0,1754	44,24	3,096	6,906
30	98,1	372,99	0,0714	20,29	3,490	6,218
32	103,4	97,55	0,2841	62,22	3,859	5,600
34	105,4	66,50	0,4313	75,03	4,209	5,052
36	106,8	54,82	0,5391	76,01	4,546	4,568
38	108,0	48,90	0,6206	72,03	4,864	4,144
40	108,9	45,46	0,6833	66,20	5,152	3,774
42	109,8	43,32	0,7321	59,99	5,403	3,452
44	110,6	41,94	0,7705	54,09	5,611	3,172
46	111,3	41,05	0,8008	48,79	5,770	2,929
48	112,0	40,47	0,8249	44,19	5,875	2,719
50	112,7	40,12	0,8439	40,29	5,936	2,536
52	113,3	39,93	0,8591	37,03	5,948	2,377
54	113,8	39,86	0,8711	34,34	5,922	2,239
56	114,3	39,88	0,8806	32,17	5,853	2,118
58	114,8	39,98	0,8879	30,44	5,764	2,013
60	115,2	40,12	0,8935	29,10	5,643	1,920
62	115,6	40,32	0,8976	28,11	5,516	1,839
64	115,9	40,56	0,9004	27,43	5,376	1,767
66	116,2	40,84	0,9020	27,03	5,233	1,703
68	116,5	41,15	0,9026	26,90	5,094	1,645
70	116,7	41,50	0,9021	27,02	4,958	1,594
72	116,8	41,88	0,9006	27,38	4,833	1,547
74	116,9	42,30	0,8982	27,97	4,719	1,505
76	117,0	42,77	0,8948	28,81	4,616	1,467
78	117,0	43,28	0,8903	29,87	4,524	1,431
80	116,9	43,84	0,8848	31,18	4,444	1,399
82	116,9	44,45	0,8782	32,73	4,379	1,368
84	116,8	45,14	0,8703	34,53	4,323	1,340
86	116,6	45,89	0,8612	36,57	4,280	1,313
88	116,4	46,74	0,8507	38,85	4,247	1,288
90	116,2	47,68	0,8388	41,36	4,224	1,264
92	116,0	48,73	0,8253	44,10	4,211	1,241
94	115,7	49,91	0,8102	47,03	4,205	1,219
96	115,4	51,25	0,7934	50,14	4,208	1,198

98	115,1	52,75	0,7749	53,36	4,218	1,178
100	114,8	54,46	0,7545	56,66	4,234	1,158
102	114,4	56,39	0,7324	59,96	4,256	1,139
104	114,1	58,58	0,7084	63,19	4,296	1,121
106	113,7	61,08	0,6827	66,26	4,328	1,103
108	113,3	63,93	0,6554	69,09	4,365	1,086
110	112,9	67,19	0,6266	71,57	4,406	1,069
112	112,5	70,91	0,5964	73,63	4,450	1,053
114	112,1	75,16	0,5652	75,17	4,497	1,036
116	111,7	80,03	0,5331	76,14	4,548	1,021
118	111,2	85,61	0,5005	76,47	4,601	1,005
120	110,8	92,01	0,4677	76,15	4,657	0,990
122	110,4	99,36	0,4349	75,18	4,716	0,975
124	109,9	107,79	0,4025	73,57	4,776	0,960
126	109,5	117,47	0,3708	71,37	4,839	0,946
128	109,0	128,59	0,3401	68,65	4,904	0,932
130	108,6	141,37	0,3105	65,49	4,970	0,918
132	108,1	156,06	0,2824	61,98	5,039	0,904
134	107,7	172,95	0,2557	58,22	5,109	0,891
136	107,2	192,37	0,2307	54,30	5,180	0,877
138	106,8	214,72	0,2075	50,30	5,253	0,864
140	106,3	240,41	0,1859	46,30	5,328	0,852
142	105,9	269,99	0,1661	42,38	5,404	0,839
144	105,4	304,01	0,1480	38,58	5,482	0,827
146	105,0	343,17	0,1316	34,95	5,561	0,814
148	104,5	388,22	0,1167	31,53	5,642	0,802
150	104,0	440,09	0,1033	28,33	5,724	0,790

Πίνακας I.29: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα C_2H_2 /Μάρμαρο Πεντέλης, όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{smax} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , $\beta\theta$ οι ενέργειες των πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφημένων μορίων, για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{smax} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)	$\beta\theta$
5	118,373	0,010	0,9990	0,020	24,816	0,133	24,791
7	101,437	0,011	0,9250	2,573	-19,377	0,6197	-17,924
9	100,343	0,014	0,8110	5,714	-3,972	1,570	-3,2213
11	100,320	0,019	0,7340	7,267	-1,620	2,498	-1,1891
13	100,953	0,024	0,7130	7,610	-0,866	3,236	-0,6171
15	102,066	0,029	0,7300	7,335	-0,509	3,760	-0,3713
17	103,665	0,034	0,7700	6,599	-0,309	4,098	-0,2377
19	105,971	0,037	0,8260	5,346	-0,177	4,293	-0,1462
21	109,904	0,040	0,9010	3,324	-0,079	4,386	-0,0712
23	126,495	0,041	0,9944	0,204	0,004	4,410	0,0035
25	109,403	0,053	0,8690	4,247	0,088	4,389	0,0761
27	105,548	0,070	0,7325	7,291	0,188	4,342	0,1374
29	102,831	0,099	0,5680	9,134	0,338	4,279	0,1918
31	99,916	0,178	0,3420	8,378	0,849	4,210	0,2904
33	89,149	6,383	0,0103	0,379	1,258	4,138	0,0129
35	98,833	0,245	0,2876	7,626	1,412	4,068	0,4061
37	100,285	0,181	0,4160	9,043	1,349	4,000	0,5612
39	101,073	0,162	0,4910	9,301	1,280	3,937	0,6285
41	101,611	0,156	0,5400	9,244	1,275	3,878	0,6885
43	102,023	0,154	0,5750	9,097	0,275	3,824	0,1581
45	102,360	0,155	0,5999	8,932	0,273	3,773	0,1638
47	102,646	0,157	0,6190	8,775	0,270	3,727	0,1669
49	102,895	0,161	0,6340	8,635	0,265	3,684	0,168
51	103,115	0,164	0,6460	8,515	0,260	3,645	0,168
53	103,311	0,168	0,6550	8,415	0,253	3,609	0,1657
55	103,485	0,173	0,6610	8,334	0,247	3,575	0,1633
57	103,639	0,178	0,6670	8,272	0,241	3,544	0,1607
59	103,774	0,183	0,6700	8,228	0,235	3,516	0,1575
61	103,892	0,188	0,6720	8,200	0,229	3,490	0,1539
63	103,991	0,194	0,6730	8,189	0,223	3,465	0,1501
65	104,073	0,200	0,6730	8,193	0,217	3,442	0,146
67	104,137	0,201	0,6710	8,212	0,212	3,421	0,1423
69	104,184	0,213	0,6690	8,244	0,207	3,401	0,1385
71	104,214	0,220	0,6650	8,289	0,203	3,382	0,135
73	104,226	0,228	0,6600	8,345	0,199	3,364	0,131
75	104,221	0,236	0,6550	8,412	0,195	3,347	0,1277
77	104,200	0,244	0,6480	8,487	0,192	3,331	0,1244
79	104,162	0,253	0,6400	8,570	0,189	3,316	0,121
81	104,108	0,263	0,6320	8,658	0,186	3,302	0,1176
83	104,039	0,273	0,6220	8,749	0,184	3,288	0,1144
85	103,954	0,284	0,6110	8,842	0,183	3,274	0,1115
87	103,855	0,295	0,5999	8,933	0,181	3,261	0,1086

89	103,742	0,308	0,5870	9,020	0,180	3,249	0,1057
91	103,616	0,322	0,5740	9,100	0,179	3,237	0,1027
93	103,477	0,337	0,5600	9,171	0,179	3,226	0,1001
95	103,326	0,353	0,5450	9,229	0,179	3,214	0,0974
97	103,164	0,370	0,5289	9,273	0,179	3,203	0,0947
99	102,991	0,390	0,5130	9,298	0,179	3,193	0,0918
101	102,808	0,410	0,4950	9,303	0,180	3,182	0,0889
103	102,617	0,433	0,4778	9,286	1,154	3,172	0,5514
105	102,417	0,458	0,4600	9,244	1,181	3,162	0,5433
107	102,209	0,486	0,4410	9,176	1,183	3,152	0,5217
109	101,993	0,516	0,4230	9,082	1,188	3,142	0,5024
111	101,772	0,549	0,4040	8,960	1,201	3,133	0,4852
113	101,544	0,585	0,3850	8,812	1,229	3,123	0,473
115	101,310	0,625	0,3660	8,637	1,270	3,114	0,4646
117	101,071	0,669	0,3470	8,436	1,319	3,105	0,4577
119	100,828	0,718	0,3290	8,212	1,371	3,096	0,4511
121	100,580	0,772	0,3100	7,967	1,332	3,087	0,4129
123	100,329	0,831	0,2925	7,702	1,359	3,078	0,3975
125	100,074	0,897	0,2750	7,420	1,382	3,069	0,3801
127	99,816	0,970	0,2580	7,125	1,401	3,060	0,3615
129	99,555	1,051	0,2415	6,819	1,417	3,051	0,3422
131	99,291	1,140	0,2260	6,505	1,429	3,043	0,323
133	99,025	1,239	0,2110	6,186	1,438	3,034	0,3034
135	98,757	1,349	0,1960	5,864	1,542	3,026	0,3022
137	98,487	1,471	0,1820	5,544	1,536	3,017	0,2796
139	98,215	1,606	0,1690	5,226	1,526	3,009	0,2579
141	97,942	1,756	0,1566	4,913	1,619	3,000	0,2535
143	97,667	1,922	0,1447	4,608	1,587	2,992	0,2296
145	97,392	2,107	0,1340	4,311	1,557	2,984	0,2086
147	97,114	2,313	0,1230	4,024	1,529	2,976	0,1881
149	96,836	2,541	0,1140	3,748	1,503	2,967	0,1713
151	96,557	2,794	0,1050	3,483	1,480	2,959	0,1554
153	96,277	3,076	0,0960	3,232	1,459	2,951	0,14
155	95,997	3,389	0,0880	2,993	1,440	2,943	0,1267
157	95,716	3,737	0,0809	2,767	1,423	2,935	0,1151
159	95,434	4,124	0,0741	2,554	1,408	2,927	0,1043
161	95,151	4,554	0,0678	2,355	1,395	2,919	0,0946
163	94,868	5,032	0,0620	2,167	1,384	2,911	0,0858
165	94,585	5,564	0,0570	1,993	1,374	2,903	0,0783
167	94,300	6,155	0,0520	1,830	1,365	2,895	0,071
169	94,017	6,813	0,0470	1,678	1,358	2,887	0,0638
171	93,733	7,545	0,0430	1,538	1,351	2,879	0,0581
173	93,448	8,358	0,0390	1,408	1,346	2,871	0,0525
175	93,163	9,263	0,0360	1,288	1,342	2,863	0,0483
177	92,878	10,270	0,0327	1,177	1,338	2,856	0,0438
179	92,593	11,389	0,0300	1,075	1,335	2,848	0,0401
181	92,307	12,635	0,0270	0,981	1,333	2,840	0,036
183	92,022	14,020	0,0250	0,895	1,331	2,832	0,0333
185	91,736	15,562	0,0220	0,816	1,330	2,825	0,0293
187	91,450	17,277	0,0200	0,743	1,330	2,817	0,0266
189	91,164	19,185	0,0185	0,677	1,330	2,809	0,0246
191	90,878	21,308	0,0168	0,616	1,330	2,802	0,0223
193	90,591	23,669	0,0153	0,560	1,331	2,794	0,0204
195	90,305	26,297	0,0139	0,510	1,331	2,786	0,0185

197	90,019	29,221	0,0126	0,463	1,333	2,779	0,0168
199	89,732	32,474	0,0114	0,421	1,334	2,771	0,0153
201	89,445	36,093	0,0010	0,383	1,336	2,764	0,0014
203	89,159	40,120	0,0094	0,347	1,338	2,756	0,0126
205	88,872	44,601	0,0085	0,315	1,340	2,749	0,0114
207	88,585	49,587	0,0078	0,286	1,342	2,741	0,0104
209	88,299	55,134	0,0070	0,260	1,344	2,734	0,0094
211	88,012	61,308	0,0064	0,236	1,347	2,726	0,0086
213	87,725	68,176	0,0058	0,214	1,349	2,719	0,0078
215	87,438	75,818	0,0052	0,194	1,352	2,711	0,007
217	87,151	84,323	0,0047	0,176	1,355	2,704	0,0064
219	86,864	93,785	0,0043	0,159	1,358	2,697	0,0058
221	86,578	104,315	0,0039	0,144	1,361	2,689	0,0053
223	86,291	116,029	0,0035	0,131	1,364	2,682	0,0048
225	86,004	129,068	0,0032	0,119	1,368	2,675	0,0044
227	85,717	143,576	0,0029	0,107	1,371	2,667	0,004
229	85,430	159,713	0,0026	0,097	1,374	2,660	0,0036
231	85,143	177,679	0,0024	0,088	1,377	2,653	0,0033
233	84,856	197,667	0,0022	0,080	1,381	2,646	0,003
235	84,569	219,908	0,0019	0,072	1,384	2,639	0,0026
237	84,282	244,660	0,0018	0,065	1,388	2,631	0,0025
239	83,994	272,205	0,0016	0,059	1,391	2,624	0,0022
241	83,708	302,839	0,0014	0,054	1,395	2,617	0,002
243	83,421	336,932	0,0013	0,049	1,398	2,610	0,0018
245	83,133	374,892	0,0012	0,044	1,402	2,603	0,0017
247	82,846	417,104	0,0011	0,040	1,406	2,596	0,0015
249	82,559	464,105	0,0010	0,036	1,409	2,589	0,0014
251	82,272	516,342	0,0009	0,033	1,413	2,582	0,0012
253	81,985	574,518	0,0008	0,029	1,417	2,575	0,0011
255	81,698	639,263	0,0007	0,027	1,421	2,568	0,001
257	81,411	711,350	0,0006	0,024	1,424	2,561	0,0009
259	81,124	791,542	0,0006	0,022	1,428	2,554	0,0009
261	80,837	880,695	0,0005	0,020	1,432	2,547	0,0007
263	80,550	979,965	0,0005	0,018	1,436	2,540	0,0007
265	80,263	1090,380	0,0004	0,016	1,440	2,533	0,0006
267	79,976	1213,163	0,0004	0,015	1,444	2,526	0,0006
269	79,689	1349,880	0,0004	0,013	1,447	2,519	0,0006
271	79,401	1502,234	0,0003	0,012	1,451	2,512	0,0004
273	79,114	1671,654	0,0003	0,011	1,455	2,505	0,0004
275	78,827	1860,029	0,0003	0,010	1,459	2,499	0,0004
277	78,541	2068,964	0,0002	0,009	1,460	2,492	0,0003
279	78,253	2302,810	0,0002	0,008	1,467	2,485	0,0003
281	77,966	2562,239	0,0002	0,007	1,471	2,478	0,0003
283	77,680	2850,315	0,0002	0,007	1,475	2,472	0,0003
285	77,392	3172,305	0,0002	0,006	1,479	2,465	0,0003
287	77,105	3530,364	0,0001	0,005	1,483	2,458	0,0001
289	76,819	3927,274	0,0001	0,005	1,487	2,451	0,0001
291	76,529	4373,350	0,0001	0,004	1,491	2,445	0,0001
293	76,246	4860,622	0,0001	0,004	1,495	2,438	0,0001
295	75,955	5414,736	0,0001	0,004	1,500	2,432	0,0001
297	75,669	6024,523	0,0001	0,003	1,504	2,425	0,0002
299	75,383	6699,598	0,0001	0,003	1,507	2,418	0,0001

Πίνακας I.30: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα $C_2H_2/NO_2/Μάρμαρο$ Πεντέλης, όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{smax} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , $\beta\theta$ οι ενέργειες των πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφημένων μορίων, για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή FID

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{smax} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)	$\beta\theta$
5	107,1639	0,091	0,9985	0,053		0,030	0
7	93,7188	0,104	0,9120	2,979	-14,32	0,124	-13,0617
9	93,1246	0,131	0,8160	5,592	-3,479	0,272	-2,8387
11	93,410	0,168	0,7576	6,834	-1,488	0,403	-1,12731
13	94,273	0,207	0,7460	7,053	-0,798	0,500	-0,59501
15	95,595	0,244	0,7650	6,688	-0,460	0,564	-0,35167
17	97,439	0,276	0,8050	5,853	-0,266	0,603	-0,21413
19	100,173	0,301	0,8610	4,457	-0,140	0,624	-0,12045
21	105,594	0,316	0,9380	2,151	-0,047	0,632	-0,04418
23	107,513	0,352	0,9510	1,747	0,032	0,633	0,030717
25	100,767	0,452	0,8250	5,372	0,115	0,629	0,094875
27	97,532	0,604	0,6800	8,100	0,219	0,622	0,14858
29	94,850	0,908	0,4930	9,302	0,395	0,613	0,194735
31	91,223	2,177	0,2220	6,436	0,793	0,604	0,175957
33	89,450	3,335	0,1560	4,900	1,613	0,595	0,25155
35	92,584	1,598	0,3480	8,441	1,344	0,586	0,467608
37	93,621	1,329	0,4450	9,189	1,275	0,577	0,567286
39	94,226	1,246	0,5020	9,304	1,252	0,569	0,628504
41	94,632	1,224	0,5380	9,249	1,254	0,561	0,674652
43	94,923	1,232	0,5620	9,159	0,254	0,554	0,142636
45	95,133	1,256	0,5780	9,079	0,253	0,548	0,146234
47	95,281	1,292	0,5870	9,022	0,251	0,542	0,147337
49	95,378	1,338	0,5910	8,994	0,249	0,536	0,147159
51	95,431	1,391	0,5916	8,991	0,247	0,531	0,146125
53	95,443	1,452	0,5890	9,011	0,246	0,526	0,144658
55	95,418	1,521	0,5830	9,049	0,244	0,521	0,142252
57	95,358	1,598	0,5740	9,099	0,243	0,517	0,139482
59	95,267	1,684	0,5630	9,154	0,242	0,513	0,136246
61	95,147	1,779	0,5500	9,210	1,543	0,509	0,84865
63	95,000	1,886	0,5350	9,257	1,241	0,505	0,663935
65	94,828	2,006	0,5180	9,291	1,244	0,501	0,64434
67	94,634	2,139	0,5000	9,304	1,246	0,498	0,62285
69	94,419	2,289	0,4800	9,289	1,252	0,495	0,60072
71	94,185	2,458	0,4590	9,243	1,266	0,491	0,581048
73	93,934	2,648	0,4375	9,159	1,293	0,488	0,565688
75	93,669	2,863	0,4149	9,035	1,333	0,485	0,552854
77	93,389	3,106	0,3920	8,868	1,378	0,482	0,540176
79	93,098	3,382	0,3680	8,660	1,423	0,479	0,523517
81	92,796	3,695	0,3450	8,410	1,379	0,476	0,475755
83	92,485	4,051	0,3217	8,121	1,402	0,473	0,451023

85	92,166	4,456	0,2988	7,798	1,421	0,471	0,424595
87	91,839	4,919	0,2760	7,445	1,438	0,468	0,396778
89	91,506	5,446	0,2550	7,067	1,451	0,465	0,370005
91	91,167	6,049	0,2340	6,672	1,545	0,462	0,361436
93	90,823	6,739	0,2140	6,265	1,543	0,460	0,330095
95	90,476	7,527	0,1950	5,852	1,537	0,457	0,299676
97	90,124	8,431	0,1780	5,439	1,615	0,455	0,28747
99	89,769	9,466	0,1610	5,032	1,588	0,452	0,25562
101	89,411	10,652	0,1460	4,634	1,563	0,450	0,228198
103	89,051	12,013	0,1320	4,251	1,541	0,447	0,203412
105	88,689	13,574	0,1180	3,884	1,522	0,445	0,179596
107	88,325	15,366	0,1060	3,535	1,506	0,442	0,159636
109	87,959	17,423	0,0953	3,208	1,492	0,440	0,142143
111	87,592	19,784	0,0850	2,902	1,481	0,437	0,125885
113	87,224	22,497	0,0760	2,617	1,472	0,435	0,111872
115	86,855	25,613	0,0680	2,365	1,466	0,432	0,099688
117	86,485	29,193	0,0600	2,113	1,461	0,430	0,08766
119	86,114	33,307	0,0537	1,893	1,457	0,426	0,078241
121	85,742	38,035	0,0477	1,692	1,455	0,425	0,069404
123	85,370	43,469	0,0423	1,510	1,455	0,423	0,061547
125	84,997	49,716	0,0375	1,345	1,455	0,420	0,054563
127	84,624	56,897	0,0330	1,196	1,456	0,418	0,048048
129	84,250	65,153	0,0290	1,063	1,459	0,416	0,042302
131	83,876	74,645	0,0260	0,943	1,462	0,414	0,038012
133	83,502	85,559	0,0229	0,836	1,466	0,411	0,03356
135	83,128	98,107	0,0200	0,740	1,470	0,409	0,029398
137	82,753	112,538	0,0179	0,655	1,475	0,407	0,026397
139	82,378	129,131	0,0158	0,579	1,480	0,404	0,023384
141	82,003	148,214	0,0139	0,511	1,486	0,402	0,020655
143	81,628	170,157	0,0122	0,451	1,492	0,400	0,018202
145	81,253	195,394	0,0108	0,398	1,498	0,398	0,016178
147	80,878	224,416	0,0095	0,351	1,505	0,396	0,014298
149	80,502	257,795	0,0084	0,309	1,512	0,394	0,012655
151	80,127	296,180	0,0074	0,272	1,519	0,391	0,011195
153	79,751	340,328	0,0065	0,240	1,526	0,389	0,009919
155	79,376	391,107	0,0057	0,211	1,534	0,387	0,008743
157	79,000	449,508	0,0050	0,186	1,542	0,385	0,007708
159	78,624	516,672	0,0044	0,163	1,549	0,383	0,006831
161	78,249	593,921	0,0039	0,144	1,557	0,387	0,006026
163	77,873	682,767	0,0034	0,126	1,566	0,379	0,005323
165	77,497	784,949	0,0030	0,111	1,574	0,377	0,00469
167	77,121	902,484	0,0026	0,097	1,582	0,374	0,004113
169	76,745	1037,665	0,0023	0,086	1,590	0,372	0,003657
171	76,370	1193,096	0,0020	0,075	1,599	0,370	0,003198
173	75,994	1371,949	0,0018	0,066	1,608	0,368	0,002845
175	75,618	1577,524	0,0016	0,058	1,616	0,366	0,002505
177	75,242	1814,062	0,0014	0,051	1,625	0,364	0,00221
179	74,866	2086,174	0,0012	0,045	1,634	0,362	0,001944
181	74,490	2399,305	0,0011	0,039	1,643	0,360	0,001725
183	74,114	2759,049	0,0009	0,034	1,652	0,358	0,001519
185	73,738	3173,116	0,0008	0,030	1,661	0,356	0,001345
187	73,362	3649,203	0,0007	0,026	1,670	0,354	0,001169
189	72,986	4196,950	0,0006	0,023	1,679	0,352	0,001007
191	72,610	4827,698	0,0005	0,020	1,688	0,351	0,000844

193	72,234	5551,477	0,0005	0,018	1,697	0,349	0,000798
195	71,858	6384,583	0,0004	0,016	1,707	0,347	0,0007
197	71,482	7342,757	0,0004	0,014	1,716	0,345	0,000618
199	71,106	8445,922	0,0003	0,012	1,726	0,343	0,000552
201	70,730	9714,312	0,0003	0,010	1,735	0,341	0,000486
203	70,354	11172,220	0,0002	0,009	1,744	0,339	0,000349
205	69,978	12853,810	0,0002	0,008	1,754	0,337	0,000351
207	69,602	14779,700	0,0002	0,007	1,764	0,335	0,000353
209	69,228	16987,250	0,0002	0,006	1,774	0,334	0,000355
211	68,853	19534,010	0,0001	0,005	1,784	0,332	0,000178
213	68,475	22479,950	0,0001	0,005	1,793	0,330	0,000179
215	68,101	25837,250	0,0001	0,004	1,803	0,328	0,00018
217	67,725	29723,360	0,0001	0,004	1,812	0,326	0,000176
219	67,347	34214,230	0,0001	0,003	1,823	0,324	0,000182
221	66,969	39371,500	0,0001	0,003	1,833	0,323	0,000183
223	66,595	45246,440	0,0001	0,002	1,843	0,321	0,000184
225	66,220	52028,550	0,0001	0,002	1,853	0,319	0,000185
227	65,845	59814,730	0,0000	0,002	1,865	0,317	0
229	65,481	68514,660	0,0000	0,002	1,875	0,316	0
231	65,099	78976,050	0,0000	0,001	1,885	0,314	0
233	64,701	91589,830	0,0000	0,001	1,895	0,312	0
235	64,634	104466,400	0,0000	0,001	1,905	0,310	0
237	63,952	120998,500	0,0000	0,001	1,918	0,309	0
239	63,597	138102,600	0,0000	0,001	1,924	0,307	0
241	63,024	159863,800	0,0000	0,001	1,938	0,305	0
243	62,829	183815,100	0,0000	0,001	1,947	0,304	0
245	62,447	211866,700	0,0000	0,001	1,955	0,302	0
247	62,065	244234,800	0,0000	0,000	1,973	0,300	0
249	61,678	282110,300	0,0000	0,000	1,981	0,299	0
251	61,341	319724,700	0,0000	0,000	1,991	0,297	0
253	60,975	366350,800	0,0000	0,000	2,005	0,295	0
255	60,552	428898,000	0,0000	0,000	2,018	0,294	0
257	60,227	483985,400	0,0000	0,000	2,020	0,292	0
259	59,742	579718,100	0,0000	0,000	2,038	0,291	0
261	59,495	635594,300	0,0000	0,000	2,056	0,289	0
263	59,037	753632,700	0,0000	0,000	2,061	0,287	0
265	58,711	850875,200	0,0000	0,000	2,078	0,286	0
267	58,340	976930,300	0,0000	0,000	2,095	0,284	0
269	58,023	1099046,000	0,0000	0,000	2,112	0,283	0
271	57,665	1256053,000	0,0000	0,000	2,080	0,281	0
273	57,097	1551594,000	0,0000	0,000	2,086	0,280	0
275	56,760	1758472,000	0,0000	0,000	2,095	0,278	0
277	56,376	2029006,000	0,0000	0,000	2,101	0,277	0
279	56,161	2198089,000	0,0000	0,000	2,112	0,275	0
281	55,388	2930785,000	0,0000	0,000	2,217	0,274	0
283	55,671	2637707,000	0,0000	0,000	2,129	0,272	0
285	55,388	2930785,000	0,0000	0,000	2,134	0,271	0
287	54,298	4396175,000	0,0000	0,000	2,270	0,269	0
289	54,298	4396175,000	0,0000	0,000	2,288	0,268	0
291	53,808	5275410,000	0,0000	0,000	2,307	0,266	0
293	53,209	6594262,000	0,0000	0,000	2,325	0,265	0
295	52,436	8792347,000	0,0000	0,000	2,343	0,263	0
297	51,346	13188520,000	0,0000	0,000	2,362	0,262	0
299	52,436	8792348,000	0,0000	0,000	2,380	0,260	0

Πίνακας I.31: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα **NO₂/Κεραμικό**, όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{smax} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , $\beta\theta$ οι ενέργειες των πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφημένων μορίων, για $T = 323,2$ K και ανιχνευτή TCD

t (min)	ε (kJ mol ⁻¹)	c^*_{smax} (μmol/g)	θ	$\varphi(\varepsilon;t)$ (10 ⁻² mol kJ ⁻¹ min ⁻¹)	β	c_y (μmol cm ⁻³)	$\beta\theta$
2	81,252	10,318	0,383	8,795	1,630	52,071	0,624
4	83,835	10,739	0,614	8,817	1,685	38,358	1,035
6	85,442	12,562	0,691	7,946	1,612	32,115	1,114
8	86,016	15,307	0,685	8,024	1,536	28,810	1,053
10	85,716	19,321	0,629	8,687	1,505	26,711	0,946
12	84,939	25,085	0,546	9,253	1,547	25,152	0,844
14	84,094	32,475	0,467	9,263	1,623	23,865	0,758
16	83,412	40,445	0,409	8,997	1,679	22,741	0,687
18	82,926	47,963	0,373	8,701	1,723	21,729	0,642
20	82,567	54,890	0,349	8,453	1,764	20,802	0,615
22	82,259	61,737	0,330	8,226	1,805	19,944	0,595
24	81,950	69,186	0,311	7,977	1,930	19,145	0,601
26	81,609	77,943	0,291	7,673	1,963	18,396	0,571
28	81,219	88,832	0,267	7,286	2,000	17,690	0,534
30	80,764	103,010	0,240	6,797	2,040	17,022	0,491
32	80,228	122,367	0,211	6,186	2,085	16,387	0,439
34	79,588	150,397	0,178	5,438	2,134	15,782	0,379
36	78,801	194,487	0,142	4,539	2,188	15,204	0,311
38	77,781	273,574	0,104	3,478	2,247	14,650	0,234
40	76,302	455,349	0,065	2,248	2,311	14,118	0,149
42	73,377	1296,856	0,023	0,847	2,381	13,606	0,055
44	72,645	1694,654	0,018	0,669	2,455	13,113	0,045
46	75,640	577,079	0,055	1,938	2,539	12,638	0,140
48	76,885	374,982	0,087	2,949	2,632	12,179	0,228
50	77,636	291,528	0,114	3,761	2,732	11,736	0,312
52	78,150	246,670	0,138	4,416	2,840	11,308	0,392
54	78,523	219,142	0,158	4,949	2,955	10,895	0,467
56	78,803	200,876	0,175	5,384	3,077	10,495	0,540
58	79,019	188,145	0,191	5,741	3,205	10,108	0,611
60	79,186	178,978	0,204	6,036	3,339	9,735	0,680
62	79,316	172,243	0,215	6,280	3,481	9,373	0,748
64	79,418	167,242	0,225	6,483	3,629	9,024	0,815
66	79,496	163,524	0,233	6,651	3,785	8,686	0,882
68	79,556	160,778	0,240	6,791	3,947	8,359	0,948
70	79,600	158,792	0,246	6,907	4,117	8,304	1,014
72	79,631	157,408	0,251	7,004	4,294	7,739	1,080
74	79,652	156,512	0,256	7,083	4,480	7,445	1,146
76	79,663	156,017	0,259	7,149	4,674	7,161	1,212
78	79,667	155,859	0,262	7,201	4,876	6,886	1,279
80	79,664	155,983	0,265	7,243	5,087	6,622	1,346
82	79,655	156,351	0,267	7,275	5,307	6,366	1,414
84	79,642	156,930	0,268	7,300	5,537	6,120	1,483

86	79,624	157,694	0,269	7,316	5,777	5,882	1,553
88	79,602	158,621	0,270	7,327	6,027	5,653	1,624
90	79,577	159,694	0,270	7,331	6,288	5,432	1,696
92	79,550	160,900	0,270	7,330	6,560	5,220	1,769
94	79,520	162,227	0,269	7,325	6,844	5,015	1,844
96	79,487	163,663	0,269	7,315	7,141	4,817	1,919
98	79,453	165,204	0,268	7,301	7,450	4,627	1,997
100	79,417	166,841	0,267	7,284	7,772	4,444	2,075
102	79,379	168,569	0,266	7,263	8,108	4,268	2,155
104	79,340	170,384	0,264	7,239	8,469	4,099	2,239
106	79,299	172,279	0,263	7,213	8,825	3,936	2,320
108	79,258	174,256	0,261	7,183	9,206	3,779	2,405
110	79,215	176,309	0,260	7,151	9,604	3,628	2,492
112	79,172	178,437	0,258	7,117	10,019	3,483	2,581
114	79,127	180,639	0,256	7,081	10,451	3,344	2,670
116	79,082	182,912	0,253	7,042	10,903	3,209	2,763
118	79,037	185,256	0,251	7,002	11,373	3,081	2,857

Πίνακας I.32: Φυσικοχημικά μεγέθη προσρόφησης εξαρτώμενα από το χρόνο, προσδιορισμένα με την RF-IGC, που αφορούν το σύστημα NO_2/TiO_2 , όπου ε είναι η τοπική ενέργεια προσροφήσεως του αερίου στο στερεό, c^*_{smax} η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου στο στερεό, θ η τοπική ισόθερμος προσροφήσεως, $\varphi(\varepsilon;t)$ η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως, c_y η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος της συντεταγμένης y της στερεάς κλίνης και $\beta=z\omega/RT$, όπου z ο αριθμός των γειτονικών μορίων προς το κέντρο προσροφήσεως και ω η ενέργεια της πλευρικής αλληλεπιδράσεως, στον αντίστοιχο χρόνο t , $\beta\theta$ οι ενέργειες των πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφημένων μορίων, για $T = 323,2 \text{ K}$ και ανιχνευτή TCD

t (min)	ε (kJ/mol)	c^*_{smax} ($\mu\text{mol/g}$)	θ	φ ($10^{-2} \text{ mol / kJ min}$)	β	c_y ($\mu\text{mol/cm}^3$)	$\beta\theta$
2	87,409	1,955	0,344	8,392	0,103	20,463	0,0354
4	88,646	2,838	0,503	9,303	-0,002	22,364	-0,001
6	90,410	3,551	0,630	8,675	-0,049	23,524	-0,0308
8	93,186	4,047	0,761	6,778	-0,048	24,163	-0,0361
10	99,459	4,294	0,916	2,860	-0,020	24,428	-0,0179
12	98,369	5,307	0,903	3,249	0,030	24,419	0,0274
14	92,825	7,286	0,775	6,480	0,105	24,208	0,0814
16	90,187	9,479	0,685	8,026	0,209	23,847	0,1432
18	88,461	11,854	0,618	8,785	0,346	23,374	0,2138
20	87,188	14,380	0,566	9,141	0,927	22,818	0,5247
22	86,187	17,034	0,524	9,282	1,163	22,201	0,6094
24	85,365	19,804	0,490	9,300	1,242	21,540	0,6083
26	84,668	22,691	0,460	9,246	1,301	20,849	0,5985
28	84,062	25,707	0,434	9,144	1,348	20,140	0,585
30	83,520	28,877	0,411	9,008	1,482	19,421	0,6091
32	83,027	32,242	0,389	8,844	1,520	18,700	0,5912
34	82,567	35,862	0,368	8,651	1,652	17,982	0,6071
36	82,129	39,825	0,347	8,428	1,781	17,273	0,6171
38	81,702	44,254	0,325	8,169	1,908	16,576	0,6201
40	81,276	49,333	0,303	7,866	2,035	15,894	0,6166
42	80,840	55,338	0,280	7,509	2,163	15,230	0,6056
44	80,381	62,708	0,256	7,085	2,293	14,585	0,5865
46	79,882	72,184	0,229	6,574	2,425	13,960	0,5552
48	79,318	85,123	0,200	5,954	2,559	13,357	0,5115
50	78,649	104,302	0,168	5,193	2,697	12,777	0,452
52	77,801	136,438	0,131	4,247	2,839	12,218	0,3719
54	76,001	203,076	0,090	3,058	2,985	11,683	0,2695
56	74,435	431,743	0,043	1,546	3,136	11,169	0,1361
58	70,482	1816,116	0,011	0,388	3,293	10,678	0,0346
60	75,452	302,378	0,064	2,245	3,452	10,208	0,2223
62	77,104	173,089	0,115	3,778	3,610	9,760	0,4152
64	78,131	125,034	0,161	5,038	3,770	9,332	0,607
66	78,884	100,019	0,205	6,607	3,932	8,924	0,8061
68	79,483	84,723	0,246	6,897	4,097	8,535	1,0079
70	79,983	74,437	0,284	7,560	4,264	8,166	1,211
72	80,414	67,073	0,319	8,083	4,434	7,814	1,4144
74	80,794	61,561	0,352	8,486	4,607	7,479	1,6217
76	81,136	57,299	0,382	8,790	4,784	7,160	1,8275
78	81,446	53,920	0,411	9,009	4,964	6,858	2,0402
80	81,731	51,186	0,438	9,159	5,147	6,570	2,2544
82	81,940	48,941	0,462	9,251	5,333	6,296	2,4638
84	82,239	47,073	0,485	9,296	5,522	6,036	2,6782

86	82,468	45,503	0,507	9,302	5,715	5,789	2,8975
88	82,682	44,172	0,526	9,278	5,910	5,554	3,1086
90	82,884	43,036	0,545	9,230	6,108	5,331	3,3289
92	83,074	42,061	0,562	9,162	6,309	5,118	3,5457
94	83,253	41,221	0,577	9,081	6,513	4,916	3,758
96	83,421	40,493	0,592	8,989	6,720	4,724	3,9782
98	83,581	39,863	0,605	8,890	6,930	4,541	4,1927
100	83,731	39,315	0,618	8,787	7,143	4,367	4,4144
102	83,874	38,839	0,629	8,682	7,359	4,202	4,6288
104	84,008	38,425	0,640	8,576	7,578	4,044	4,8484
106	84,134	38,066	0,650	8,471	7,801	3,894	5,0667
108	84,253	37,755	0,658	8,369	8,026	3,750	5,2811
110	84,364	37,487	0,667	8,270	8,255	3,614	5,5061
112	84,469	37,257	0,674	8,176	8,488	3,483	5,7208
114	84,567	37,062	0,681	8,086	8,724	3,359	5,9413
116	84,658	36,897	0,687	8,001	8,965	3,240	6,1588
118	84,743	36,760	0,693	7,922	9,209	3,127	6,3818
120	84,822	36,648	0,698	7,848	9,458	3,018	6,6017
122	84,894	36,560	0,702	7,781	9,712	2,915	6,8178
124	84,961	36,493	0,706	7,719	9,970	2,815	7,0388
126	85,022	36,446	0,710	7,664	10,234	2,720	7,2651
128	85,078	36,417	0,713	7,614	10,502	2,629	7,4879
130	85,128	36,405	0,716	7,571	10,777	2,542	7,7163
132	85,173	36,410	0,718	7,533	11,057	2,459	7,9389
134	85,212	36,429	0,720	7,501	11,343	2,379	8,167
136	85,247	36,462	0,722	7,475	11,635	2,302	8,4005
138	85,277	36,509	0,723	7,454	11,934	2,228	8,6283
140	85,302	36,569	0,724	7,439	12,241	2,157	8,8625
142	85,322	36,642	0,724	7,429	12,556	2,089	9,0905
144	85,338	36,726	0,725	7,424	12,877	2,023	9,3358
146	85,350	36,823	0,725	7,423	13,207	1,960	9,5751
148	85,357	36,930	0,725	7,428	13,547	1,899	9,8216
150	85,361	37,049	0,724	7,437	13,895	1,841	10,06
152	85,360	37,178	0,723	7,450	14,237	1,785	10,293
154	85,356	37,319	0,722	7,468	14,612	1,731	10,55
156	85,348	37,469	0,721	7,489	14,971	1,678	10,794
158	85,336	37,631	0,720	7,515	15,365	1,628	11,063
160	85,322	37,803	0,717	7,544	15,791	1,576	11,322
162	85,303	37,985	0,715	7,576	16,141	1,532	11,541
164	85,282	38,178	0,713	7,612	16,567	1,487	11,812
166	85,257	38,382	0,711	7,650	17,043	1,443	12,118
168	85,230	38,597	0,708	7,691	17,451	1,401	12,355
170	85,199	38,822	0,705	7,735	17,990	1,360	12,683
172	85,166	39,058	0,702	7,782	18,481	1,320	12,974
174	85,131	39,306	0,699	7,830	18,862	1,282	13,183
176	85,092	39,565	0,696	7,881	19,037	1,245	13,25
178	85,052	39,835	0,692	7,934	19,806	1,209	13,706
180	85,009	40,117	0,688	7,988	20,693	1,175	14,237
182	84,964	40,412	0,684	8,043	21,741	1,141	14,871
184	84,916	40,718	0,680	8,100	20,449	1,109	13,901
186	84,867	41,038	0,676	8,157	21,014	1,077	14,195
188	84,815	41,370	0,671	8,216	21,595	1,047	14,49
190	84,762	41,716	0,666	8,275	22,192	1,017	14,78
192	84,707	42,076	0,661	8,334	22,807	0,989	15,075

194	84,650	42,449	0,656	8,393	23,439	0,961	15,376
196	84,591	42,838	0,651	8,452	24,088	0,934	15,681
198	84,531	43,241	0,650	8,511	24,757	0,908	16,092
200	84,470	43,660	0,640	8,570	25,444	0,883	16,284

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Πρόγραμμα Energy.Lat στη γλώσσα προγραμματισμού GW-BASIC

```
10 REM Non-Linear Regression Analysis of Functions:
20 REM  $H^{(1/M)}=A1*EXP(B1*T)+S*A2*EXP(B2*T)+P*A3*EXP(B3*T)+$ 
   X*A4*EXP(B4*T)
30 REM  $H^{(1/M)}=A5*EXP(B5*T)+S*A6*EXP(B6*T)+P*A7*EXP(B7)$ 
40 REM Calculation of kinetic parameters,adsorption energy distribution
   quantities,and lateral interactions of adsorbed molecules, with the experimental
   setup of J.Chromatogr.A,775(1997)211,and injection at  $y=L2$ 
50 REM N2=Minimum number of points of first exponential function
60 REM MAX=Square of maximum correlation coefficient
70 REM OPT=Final optional choice of variables when OPT=1
80 REM J=Number of points of first exponential function
90 REM G=Number of points of second exponential function
100 REM F=Number of points of third exponential function
110 REM K,L=First and last point of linear regression in subroutine
120 REM SA,SB=Standard errors of A and B in each linear regression
130 REM Y(I)=Ordinate for each linear regression in the subroutine
140 REM U(I)=Variable remaining by removal of the previous one, two or three
   exponential functions
150 REM D(I)=Function for calculating the squared correlation coefficient
160 CLEAR,10000
170 INPUT "Total number of pairs H,T=";N
180 DIM H(N),T(N),Y(N),U(N),D(N)
190 INPUT "Response factor=";M
200 INPUT "Factor to divide H(I)=";H1
210 INPUT "Temperature in K=";T0
220 INPUT "Lenth L1(cm) of Section z=";L1
230 INPUT "Length L2(cm) of Section y=";L2
240 INPUT "Gaseous Volume VG1(cm^3) of Empty Section L1=";VG1
250 INPUT "Gaseous Volume VG2(cm^3) of Empty Section L2=";VG2
260 INPUT "External Porosity E of the Solid bed=";E
270 INPUT "Cross Sectional Area AY(cm^2) of Void Space in Region y=";AY
280 INPUT "Amount of Adsorbent per Unit Length of Bed AS(g/cm)=";AS
```

```

290 INPUT "Specific Surface Area SSA(cm^2/g) of Solid=";SSA
300 INPUT "Molar Mass MB(kg/mol) of the Analyte B=";MB
310 INPUT "Volumetric Flow-rate of Carrier Gas V'(cm^3/min)=";V0
320 INPUT "Linear Velocity of Carrier Gas v (cm/s)=";LV
330 INPUT "Amount of Reactant injected NB(mol)=";NB
340 INPUT "Initial Time T1(min) for the Calculation of the Distribution=";T1
350 INPUT "Final Time T2(min) for the Calculation of the Distribution=";T2
360 FOR I=1 TO N
370 READ H(I),T(I)
380 H(I)=H(I)/H1
390 NEXT I
400 N2=INT(N/7+.5)
410 MAX=0:OPT=0
420 REM Calculation of A1 and B1 with H,T pairs ranging from N2 to N-2*N2-3
430 FOR J=N2 TO N-2*N2-3
440 K=N-J+1
450 L=N
460 FOR I=K TO L
470 Y(I)=(1/M)*LOG(H(I))
480 NEXT I
490 GOSUB 4000:REM Subroutine for linear regression analysis
500 A1=EXP(A)
510 B1=B
520 SA1=SA
530 SB1=SB
540 IF OPT=1 THEN 580
550 REM Calculation of A2 and B2 with H,T pairs ranging from N2 to N-J-N2-3, and
both prefixes -1 or +1
560 FOR S=-1 TO +1 STEP 2
570 FOR G=N2 TO N-J-N2-3
580 K=N-J-G+1
590 L=N-J
600 FOR I=K TO L
610 U(I)=S*H(I)^(1/M)-S*A1*EXP(B1*T(I))
620 Y(I)=LOG(ABS(U(I)))
630 NEXT I
640 GOSUB 4000:REM Subroutine for linear regression analysis

```

```

650  A2=EXP(A)
660  B2=B
670  SA2=SA
680  SB2=SB
690  IF OPT=1 THEN 730
700  REM Calculation of A3 and B3 with H,T pairs ranging from N2 to N-J-G-3 and
      both prefixes -1 or +1
710  FOR P=-1 TO +1 STEP 2
720  FOR F=N2 TO N-J-G-3
730  K=N-J-G-F+1
740  L=N-J-G
750  FOR I=K TO L
760  U(I)=P*(H(I)^(1/M)-A1*EXP(B1*T(I))-S*A2*EXP(B2*T(I)))
770  Y(I)=LOG(ABS(U(I)))
780  NEXT I
790  GOSUB 4000:REM Subroutine for linear regression analysis
800  A3=EXP(A)
810  B3=B
820  SA3=SA
830  SB3=SB
840  IF OPT=1 THEN 870
850  REM Calculation of A4 and B4 with H,T pairs ranging from 1 to N-J-G-F,and
      both prefixes -1 or +1
860  FOR X=-1 TO +1 STEP 2
870  K=1
880  L=N-J-G-F
890  FOR I=K TO L
900  U(I)=X*(H(I)^(1/M)-A1*EXP(B1*T(I))-S*A2*EXP(B2*T(I))-
      P*A3*EXP(B3*T(I)))
910  Y(I)=LOG(ABS(U(I)))
920  NEXT I
930  GOSUB 4000:REM Subroutine for linear regression analysis
940  A4=EXP(A)
950  B4=B
960  SA4=SA
970  SB4=SB
980  IF OPT=1 THEN 1190

```

```

990  C1=0
1000 C2=0
1010 C3=0
1020 FOR I=1 TO N
1030 D(I)=H(I)^(1/M)-A1*EXP(B1*T(I))-S*A2*EXP(B2*T(I))-
      P*A3*EXP(B3*T(I))-X*A4*EXP(B4*T(I))
1040 C1=C1+D(I)^2
1050 C2=C2+H(I)^(2/M)
1060 C3=C3+H(I)^(1/M)
1070 NEXT I
1080 R=1-C1/(C2-C3^2/N)
1090 IF R>MAX THEN
      MAX=R:SMAX=S:PMAX=P:XMAX=X:JMAX=J:GMAX=G:FMAX=F
1100 PRINT MAX
1110 NEXT X
1120 NEXT F
1130 NEXT P
1140 NEXT G
1150 NEXT S
1160 NEXT J
1170 S=SMAX:P=PMAX:X=XMAX:J=JMAX:G=GMAX:F=FMAX:OPT=1
1180 GOTO 440
1185 LPRINT
1190 LPRINT "Intercept Ln(A1) and its Standard error=";LOG(A1*H1) "+-"SA1
1200 LPRINT "Slope B1 and its Standard error=";B1 "+-"SB1
1210 LPRINT
1220 LPRINT "Intercept Ln(A2) and its Standard error=";LOG(A2*H1) "+-"SA2
1230 LPRINT "Slope B2 and its Standard error=";B2 "+-"SB2
1240 LPRINT
1250 LPRINT "Intercept Ln(A3) and its Standard error=";LOG(A3*H1) "+-"SA3
1260 LPRINT "Slope B3 and its Standard error=";B3 "+-"SB3
1270 LPRINT
1280 LPRINT "Intercept Ln(A4) and its Standard error=";LOG(A4*H1) "+-"SA4
1290 LPRINT "Slope B4 and its Standard error=";B4 "+-"SB4
1300 LPRINT
1310 LPRINT "Square of maximum correlation coefficient r^2=";MAX
1320 LPRINT "Optimum values of points for 1st, 2nd , 3rd and 4th exponential

```

```

functions, respectively=";JMAX","GMAX","FMAX"and"N-JMAX-GMAX-
FMAX
1330 LPRINT "Values of S,P and X,respectively ="; SMAX,"PMAX"and"XMAX
1340 S0=SMAX:P0=PMAX:X0=XMAX
1350 LPRINT
1360 N2=INT(N/6+.5)
1370 MAX=0:OPT=0
1380 REM Calculation of A5 and B5 with H,T pairs ranging from N2 to N-N2-3
1390 FOR J=N2 TO N-N2-3
1400 K=N-J+1
1410 L=N
1420 FOR I=K TO L
1430 Y(I)=(1/M)*LOG(H(I))
1440 NEXT I
1450 GOSUB 4000: REM Subroutine for linear regression analysis
1460 A5=EXP(A)
1470 B5=B
1480 SA5=SA
1490 SB5=SB
1500 IF OPT=1 THEN 1540
1510 REM Calculation of A6 and B6 with H,T pairs ranging from N2 to N-J-3 and
both prefixes -1 and +1
1520 FOR S=-1 TO +1 STEP 2
1530 FOR G=N2 TO N-J-3
1540 K=N-J-G+1
1550 L=N-J
1560 FOR I=K TO L
1570 U(I)=S*H(I)^(1/M)-S*A5*EXP(B5*T(I))
1580 Y(I)=LOG(ABS(U(I)))
1590 NEXT I
1600 GOSUB 4000:REM Subroutine for linear regression analysis
1610 A6=EXP(A)
1620 B6=B
1630 SA6=SA
1640 SB6=SB
1650 IF OPT=1 THEN 1680
1660 REM Calculation of A7 and B7 with H,T pairs ranging from 1 to N-J-G,with

```

```

        both prefixes -1 and +1
1670  FOR P=-1 TO +1 STEP 2
1680  K=1
1690  L=N-J-G
1700  FOR I=K TO L
1710  U(I)=P*(H(I)^(1/M)-A5*EXP(B5*T(I))-S*A6*EXP(B6*T(I)))
1720  Y(I)=LOG(ABS(U(I)))
1730  NEXT I
1740  GOSUB 4000:REM Subroutine for linear regression analysis
1750  A7=EXP(A)
1760  B7=B
1770  SA7=SA
1780  SB7=SB
1790  IF OPT=1 THEN 1980
1800  C1=0
1810  C2=0
1820  C3=0
1830  FOR I=1 TO N
1840  D(I)=H(I)^(1/M)-A5*EXP(B5*T(I))-S*A6*EXP(B6*T(I)) -
        P*A7*EXP(B7*T(I))
1850  C1=C1+D(I)^2
1860  C2=C2+H(I)^(2/M)
1870  C3=C3+H(I)^(1/M)
1880  NEXT I
1890  R=1-C1/(C2-C3^2/N)
1900  IF R>MAX THEN MAX=R:SMAX=S:PMAX=P:JMAX=J:GMAX=G
1910  PRINT MAX
1920  NEXT P
1930  NEXT G
1940  NEXT S
1950  NEXT J
1960  S=SMAX:P=PMAX:J=JMAX:G=GMAX:OPT=1
1970  GOTO 1400
1980  LPRINT "Intercept Ln(A5) and its Standard error=";LOG(A5*H1) "+-"SA5
1990  LPRINT "Slope B5 and its Standard error=";B5 "+-"SB5
2000  LPRINT
2010  LPRINT "Intercept Ln(A6) and its Standard error=";LOG(A6*H1) "+-"SA6

```



```

2020 LPRINT "Slope B6 and its Standard error=";B6 "+-"SB6
2030 LPRINT
2040 LPRINT "Intercept Ln(A7) and its Standard error=";LOG(A7*H1) "+-"SA7
2050 LPRINT "Slope B7 and its Standard error=";B7 "+-"SB7
2060 LPRINT
2070 LPRINT "Square of maximum correlation coefficient r^2=";MAX
2080 LPRINT "Optimum values of points for 1st, 2nd and 3rd exponential
          functions, respectively=";JMAX","GMAX"and"N-JMAX-GMAX
2090 LPRINT "Values of S and P, respectively =";SMAX"and"PMAX
2100 LPRINT
3000 DATA 11636,10.75,15625,12.757,18935,14.75,21487,16.738, 23558,18.753,
          24844,20.75,25857,22.728,26307,24.752,26814,26.735,26689,28.732,26634,30.757,
          26308,32.73,26044,34.72,25559,36.717
3010 DATA 25064,38.727,24628,40.722,24087,42.727,23555,44.7,22945,46.708,
          22543,48.703,21940,50.718,21462,52.715,20811,54.723,20424,56.713,19904,58.71,
          19532,60.718,18888,62.697,18498,64.712
3020 DATA 17996,66.703,17617,68.708,17097,70.69,16731,72.72,16226,74.702,
          15922,76.703,15494,78.697,15132,80.82,14779,82.718,14428,84.722,14103,86.733,
          13708,88.73,13500,90.737,13143,92.728
3030 DATA 12878,94.743,12311,98.72,12025,100.722,11785,102.73,11475,104.73,
          11217,106.757,10937,108.743,10056,116.718,9893,118.73,9661,120.727,8381,
          123.235
3040 DATA
3050 X=- (B1+B2+B3+B4)/60
3060 Y=(B1*B2+B1*B3+B1*B4+B2*B3+B2*B4+B3*B4)/60^2
3070 Z=- (B1*B2*B3+B1*B2*B4+B1*B3*B4+B2*B3*B4)/60^3
3080 W=(B1*B2*B3*B4)/60^4
3090 X1=- (B5+B6+B7)/60
3100 Y1=(B5*B6+B5*B7+B6*B7)/60^2
3110 Z1=- (B5*B6*B7)/60^3
3120 V1=2*VG2*E/VG1+(L2^2/L1^2)
3130 SK(1)=X-X1:SK(2)=W/Z1:SK(3)=(SK(1)+SK(2))/2:REM SK=k_1+k2
3140 FOR I=1 TO 3
3150 AV=X-SK(I)
3160 A2V1=AV*V1/(1+V1)
3170 A20=AV/(1+V1)
3180 K1K3=(Y-AV*SK(I)-Z/SK(I)+W/A2V1/SK(I))/(1-A2V1/SK(I))

```

```

3190 K1K3=ABS(K1K3)
3200 K2=W/A2V1/K1K3
3210 K3=SK(I)-K2 :K3=ABS(K3)
3220 K1=K1K3/K3
3230 A11 =(Y-AV*SK(I)-K1K3)/A20:D11=A11*L1^2/2
3240 A12=(Z-A2V1*K1K3-K1K3*K2)/SK(I)/A20:D12=A12*L1^2/2
3250 D1=(ABS(D11)+ABS(D12))/2
3260 VD=K1*VG2*E*K2/(SSA*AS*L2*SK(I))
3270 G10=SQR(1.32321*T0/MB)/VD*100+.5
3280 G2=1/G10
3290 LPRINT "k1 in 1/s=";K1
3300 LPRINT "k_1 in 1/s=";K3
3310 LPRINT "k2 in 1/s=";K2
3320 LPRINT "Deposition Velocity in cm/s=";VD
3330 LPRINT "Reaction Probability =" ;G2
3340 PRINT "a2(1+V1) in 1/s=";AV",a2 in 1/s=";A20",a1 in 1/s=";A11",";A12",D1
      in cm^2/s=";D11",";D12",<D1> in cm^2/s=";D1
3350 LPRINT
3360 NEXT I
3370 A1=A1*H1:A2=S0*A2*H1:A3=P0*A3*H1:A4=X0*A4*H1
3380 A=A1/B1+A2/B2+A3/B3+A4/B4
3390 G1=ABS(V0*A/NB)
3400 LPRINT "Calibration Factor of Detector g'in cm per mol/cm^3=";G1
3410 LPRINT
3415 LPRINT
3420 LPRINT TAB(1); "T(min)"; TAB(8); "E(kJ/mol)"; TAB(18); "Csmax(mol/g)";
      TAB(31); "Theta"; TAB(39); "Phi(mol/kJ min)" ;TAB(55); "Beta"; TAB(63);
      "Cy(mol/cm^3)"
3430 FOR T=T1 TO T2 STEP 2
3440 ABT=A1*EXP(B1*T)+A2*EXP(B2*T)+A3*EXP(B3*T)+A4*EXP(B4*T)
3450 ABBT=A1*B1*EXP(B1*T)+A2*B2*EXP(B2*T)+A3*B3*EXP(B3*T)+
      A4*B4*EXP(B4*T)
3460 AB2BT=A1*B1^2*EXP(B1*T)+A2*B2^2*EXP(B2*T)+
      A3*B3^2*EXP(B3*T)+A4*B4^2*EXP(B4*T)
3470 AB3BT=A1*B1^3*EXP(B1*T)+A2*B2^3*EXP(B2*T)+
      A3*B3^3*EXP(B3*T)+A4*B4^3*EXP(B4*T)
3480 M1=60*K1*AY*E/AS

```

```

3490 M2=G1*D1/LV/L1
3500 CS=(M1/M2)*(A1*(EXP(B1*T)-1)/B1+A2*(EXP(B2*T)-1)/B2+
      A3*(EXP(B3*T)-1)/B3+A4*(EXP(B4*T)-1)/B4)
3510 CY=ABT/M2
3520 CC1=(M1/M2)*ABT
3530 CC2=M1*ABT/ABBT
3540 CC4=M1*(1-ABT*AB2BT/ABBT^2)
3550 KRT=M2*(AB2BT/ABBT^2-1/ABT)
3560 DKRT=M2*(ABBT/ABT^2+AB3BT/ABBT^2-2*AB2BT^2/ABBT^3)
3570 K0=1.218203E-08/T0^2.5/MB^1.5
3580 E1=8.314*T0*(LOG(ABS(KRT))-LOG(8.314*T0)-LOG(K0))
3590 CSMAX=ABS(CS)+ABS(CC2/KRT)
3600 THETA=ABS(CS)/CSMAX
3610 FE=ABS((KRT*CC1+CC4)/DKRT-CC2/KRT)/(8.314001E-03*T0)
3620 PHI=THETA*FE/CSMAX
3630 COUNT=1
3640 BETA1=((EXP(KRT*CY)-1)/KRT-CS/CC2)/CY
3650 KRT=KRT/EXP(BETA1*THETA)
3660 BETA2=((EXP(KRT*CY)-1)/KRT-CS/CC2)/CY
3670 IF ABS(BETA2-BETA1)<.1*BETA1 GOTO 3700
3680 BETA1=BETA2:COUNT=COUNT+1:IF COUNT>5 GOTO 3700
3690 GOTO 3650
3700 LPRINT
3710 LPRINT TAB(1);T;TAB(5);E1/1000;TAB(15);CSMAX;TAB(28);THETA;
      TAB(38);PHI;TAB(52);BETA2;TAB(62);CY
3720 NEXT T
3730 END

```


ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ ΤΟΥ

ΙΩΑΝΝΗ ΑΝΤ. ΜΠΑΣΙΩΤΗ

Προσωπικά στοιχεία:

Διεύθυνση:	Εδέσσης 17-19, 17343 Άγιος Δημήτριος, Αθήνα
Τηλέφωνα:	210 9738976, 693 7013527
Ημερομηνία Γέννησης:	28/12/1972
Τόπος Γέννησης:	Αθήνα
Οικογενειακή Κατάσταση:	Έγγαμος με τρία παιδιά

Σπουδές:

1990	Απολυτήριο 1 ^{ου} Λυκείου Παπάγου, με γενικό βαθμό 18 και 1/10
1990	Εισαγωγή στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.
1995	Υπότροφος του Ιδρύματος Κρατικών Υποτροφιών, για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας, στα πλαίσια του προγράμματος 'Erasmus', στο Πολυτεχνείο του Μιλάνου της Ιταλίας, κατά το χρονικό διάστημα 1.2.95-31.7.95. Η παραπάνω εργασία ήταν υποψήφια για βράβευση από το Τ.Ε.Ε.
1996	Δίπλωμα από το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π με βαθμό 7,34.
1996	Μέλος Τ.Ε.Ε. Εκπόνηση διδακτορικής διατριβής στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, με θέμα 'Φυσικοχημική Μελέτη Υλικών με Σύγχρονες Φασματοσκοπικές και Χρωματογραφικές Μεθόδους'
2015	Μεταπτυχιακές Σπουδές στη «Διαχείριση Τεχνικών Έργων», Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.

Ξένες Γλώσσες:

Αγγλικά	Πολύ καλά
Γερμανικά	Καλά
Ιταλικά	Καλά

Πρακτική Εμπειρία:

- 13.07.1992-15.08.1992: Πρακτική άσκηση στην εταιρεία Πετρελαιοειδών ‘SHELL Company (Hellas) L.t.d.’, κατά το χρονικό διάστημα 13.7.92-15.8.92. Εργασία πάνω στον Ποιοτικό Έλεγχο καυσίμων, λιπαντικών και άλλων χημικών προϊόντων στο Χημείο της εγκατάστασης Περάματος.
- 01.09.1992-15.10.1992: Πρακτική άσκηση στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου της Κολωνίας της Γερμανίας, στα πλαίσια του προγράμματος της IAESTE (International Association for the Exchange of Students for Technical Experience). Εργασία στο θέμα: ‘Study of the System Succinonitrile/Water in the Vicinity of its Upper Critical Point’.
- 03.10.1994-25.11.1994: Πρακτική άσκηση στο Ινστιτούτο Έρευνας Χημικής Κινητικής του Max Planck, στο Goettingen της Γερμανίας, στα πλαίσια του προγράμματος της IAESTE (International Association for the Exchange of Students for Technical Experience). Εργασία πάνω σε μελέτη χημικής κινητικής διεργασιών καύσης.
- 15.07.1996-31.08.1996. Πρακτική άσκηση στην εταιρεία Dainippon Ink & Chemicals Corporation στο Τόκυο της Ιαπωνίας. Εργασία στο Τμήμα Χημικής Ανάλυσης, πάνω σε εργαστηριακές αναλύσεις πολυμερών.
- 1992-96: Εργασία στο γραφείο της Ελληνικής Επιτροπής της IAESTE (International Association for the Exchange of Students for Technical Experience), σε θέματα λειτουργίας, οργάνωσης, προγραμματισμού του γραφείου, διεξαγωγή και συμμετοχή σε συνέδρια της Οργάνωσης,
- 01-06.1996-31.01.1997: Συμμετοχή στην εκπόνηση της μελέτης με τίτλο ‘Εκπόνηση Οικονομοτεχνικής και Περιβαλλοντικής Μελέτης διαχείρισης της ιλύος που θα παράγεται κατά τη λειτουργία της Α΄ και Β΄ φάσης του ΚΕΛΨ (Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλλειας’, από τον Τομέα Υδατικών Πόρων, Υδραυλικών και Θαλασσιών Έργων του Ε.Μ.Π., με επιστημονικό υπεύθυνο τον Καθηγητή του Ε.Μ.Π. κ. Χριστούλα.
- Ιούνιος-Ιούλιος 1999: Μέλος της Επιτροπής Αξιολόγησης για τη Χορήγηση Άδειας Λειτουργίας για τις Ταχυδρομικές Εταιρείες της Ελλάδας από την Εθνική Επιτροπή Τηλεπικοινωνιών & Ταχυδρομείων (Ε.Ε.Τ.Τ).
- 1998- σήμερα: Διαχειριστής της Εταιρείας “**A. & I. ΜΠΑΣΙΩΤΗΣ Ο.Ε.**” με αντικείμενο: “Οικοδομικές Επιχειρήσεις & Σύμβουλοι Επιχειρήσεων”.
 - ◆ Ανέγερση & Αποπεράτωση Πενταόροφης Οικοδομής Παπανίκα 28 Αχαρναί Αττικής, 2000-2002, Αρ. Αδείας 413/2000.
 - ◆ Ανέγερση & Αποπεράτωση Πενταόροφης Οικοδομής Πάρνηθος 27 Ηράκλειο Αττικής, 2001-2003, Αρ. Αδείας 353/2001.
 - ◆ Ανέγερση & Αποπεράτωση Τετραόροφης Οικοδομής Γυθείου 13 Χαλάνδρι Αττικής, 2005-2007, Αρ. Αδείας 940/2005.
 - ◆ Ανέγερση Τριόροφης Οικοδομής Ηρ. Κωνσταντοπούλου 14 Άγιος Δημήτριος Αττικής, 2010- , Αρ. Αδείας 558/2008.
 - ◆ Εκπόνηση & Επίβλεψη Εφαρμογής Ηλεκτρομηχανολογικής Μελέτης:
 1. Πενταόροφης Πολυκατοικίας Παπανίκα 28 Αχαρναί Αττικής, 2000-2002, Αρ. Αδείας 413/2000.

2. Διόροφης Κατοικίας, Δημοκρίτου 12 Θρακομακεδόνες Αττικής. 2005-2008, Αρ. Αδείας 756/2005.

- Διαχείριση Έργου σε πλήθος Ανακαινίσεων Διαμερισμάτων & Γραφείων.
- 2003-σήμερα: Εκπαιδευτής του σχεδιαστικού προγράμματος AUTOCAD στη Σχολή Πληροφορικής “ITCOM STUDIES”.
- Μάιος 2014-Μάρτιος 2015: Project Manager στην ανέγερση γραφείων της ACT A.E.
- Σεπτέμβριος 2015- : Αξιολογητής στο Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα LIFE, στη Θεματική Περιοχή CLIMATE CHANGE MITIGATION.
- Οκτώβριος 2015- : Εκπαιδευτής στο αντικείμενο ‘Τεχνολογία Καυσίμων-Λιπαντικά’ στην ειδικότητα «Στέλεχος Ναυτιλιακής Κατεύθυνσης» στο I.I.E.K. New York.
- Μάρτιος 2016- : Εκπαιδευτής στο αντικείμενο ‘Οινολογία’ στην ειδικότητα «Τεχνικός Μαγειρικής Τέχνης-Αρχιμάγειρας Chef» στο I.I.E.K. New York.
- Οκτώβριος 2016- : Εκπαιδευτής στο αντικείμενο ‘Οινολογία’ στην ειδικότητα «Ξενοδοχειακά» στο I.I.E.K. New York.
- Οκτώβριος 2016- : Εκπαιδευτής στα αντικείμενα ‘Γενική Χημεία’, ‘Αναλυτική Χημεία’ & ‘Ειδικά Θέματα Φυσικής’ στις ειδικότητες «Ειδικός Εφαρμογών Διαιτητικής» & «Τεχνικός Τροφίμων» στο I.I.E.K. New York.
- Οκτώβριος 2016- : Εκπαιδευτής στο αντικείμενο ‘Στοιχεία Χημείας-Κοσμητολογία’ στην ειδικότητα «Αισθητική» στο I.I.E.K. New York.
- Πιστοποιημένος Μελετητής για Κτήρια σχεδόν Μηδενικής Ενεργειακής Κατανάλωσης μέσω του Προγράμματος Ευρωπαϊκής Ένωσης SOUTHZEB.

Ερευνητική Εμπειρία:

- Μέλος Ερευνητικής Ομάδας στο Έργο “Χρονικός Διαχωρισμός των Ενεργών Κέντρων Ετερογενών Επιφανειών μέσω Πειραματικών Μετρήσεων Ενεργειών Προσροφήσεως, Τοπικών Ισοθέρμων και της Συνάρτησης Κατανομής της Ενέργειας Προσροφήσεως, με τη Μέθοδο της Αεριο-Χρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής” του Προγράμματος Βασικής Έρευνας “ΘΑΛΗΣ” του ΕΜΠ, 2003-2004.
- Μέλος Ερευνητικής Ομάδας στο Έργο “Φυσικοχημική Μελέτη της Επίδρασης της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης σε Υλικά Πολιτιστικής Κληρονομιάς – Μετρήσεις, Μηχανισμοί, Μοντέλα” του Προγράμματος ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ ΙΙ-ΕΠΕΑΕΚ, 2005-2007.

Βραβεία:

2006, ΘΩΜΑΙΔΕΙΟ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Σεμινάρια:

- “Κτήρια σχεδόν Μηδενικής Ενεργειακής Κατανάλωσης”, Πρόγραμμα Ε.Ε. SOUTHZEB, Νοέμβριος-Δεκέμβριος 2015.
- Μελέτες Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων”, ΙΕΚΕΜ ΤΕΕ, Μάρτιος-Απρίλιος 1997.

- “Μελέτες Πυρασφάλειας”, Επιμορφωτικό Κέντρο Χημικών Μηχανικών, Δεκέμβριος 2005.
- “Αδειοδότηση Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων”, Επιμορφωτικό Κέντρο Χημικών Μηχανικών, Μάρτιος 2006.
- “Εκπαίδευση Εκπαιδευτών Προσωρινών Ενεργειακών Επιθεωρητών”, ΥΠΕΚΑ, Οκτώβριος 2010.
- “Ενεργειακή Πολιτική Ασφάλεια”, New York College, Δεκέμβριος 2011-Φεβρουάριος 2012.

Χρήση Υπολογιστών:

- Microsoft Office 20016 (Word, Excel, Access, Powerpoint).
- iWork Suite (Pages, Numbers, Keynote).
- FileMaker 12.
- Λογισμικό CAD: AUTOCAD 2016, ARCHICAD 19, SKETCHUP.
- Λογισμικό Project Management: Primavera, Microsoft Project, Fast Track Schedule 10.

Δραστηριότητες

- Πρ. Μέλος της Ειδικής Επιστημονικής Επιτροπής “Δομικών Υλικών & Στοιχείων” του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδος
- Μέλος της Οργανωτικής Επιτροπής του 1^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Δομικών Υλικών & Στοιχείων, Αθήνα, Μάιος 2008.
- Πρ. Μέλος του Διοικητικού Συμβουλίου του Πανελληνίου Συλλόγου Χημικών Μηχανικών (Π.Σ.Χ.Μ.).
- Πρ. Μέλος Συντακτικής Επιτροπής Δελτίου Πανελληνίου Συλλόγου Χημικών Μηχανικών.
- Πρ. Μέλος Συγκλήτου Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Περιοδικά

- Metaxa, E., Agelakopoulou, T., Bassiotis, I., Karagianni, Ch. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2009). Gas chromatographic study of degradation phenomena concerning building and cultural heritage materials. *Journal of Hazardous Materials, Vol 164*, pp. 592-599. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.114
- Roubani-Kalantzopoulou, F., Agelakopoulou, T., Bassiotis, I., Margariti, S., Siokos, V. & Metaxa, E. (2008). Influence of nitrogen dioxide and acetylene on marbles, ceramics and pigments. *Global NEST Journal, Vol 10* (No 2), 182-190.
- Agelakopoulou, T., Bassiotis, I., Metaxa, E. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2007). Benzene and toluene influence with or without nitrogen oxide on inorganic pigments of works of art - Part II. *Atmospheric Environment, Vol 41*, 2009-2018. doi: 10.1016/j.atmsenv.2006.10.002
- Metaxa, E., Agelakopoulou, T., Bassiotis, I., Margariti, S., Siokos, V. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2007). Time-resolved gas chromatography applied to submonolayer adsorption. Modeling and experimental approach. *Applied Surface Science, Vol 253*, 5841-5845. doi: 10.1016/j.apsusc.2006.1.041
- Tyลิปaki, H., Margariti, S., Bassiotis, I. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2004). Time resolved chromatographic study and characterization of gas-solid interfaces. *Chromatographia, Vol 59* (No 3-4), 197-203
- Margariti, S., Bassiotis, I. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2004). Physicochemical characterization of interfaces. *Journal of Interface Science, Vol 274*, 413-420.
- Katsanos, N.A., Roubani-Kalantzopoulou, F., Iliopoulou, E., Bassiotis, I., Siokos, V., Vrahatis, M. & Plagianakos, V.P. (2002). Lateral molecular interaction on heterogeneous surfaces experimentally measured. *Colloids and Surfaces, Vol 201*, 173-180.
- Kalogirou, E., Bassiotis, I., Artemiadi, Th., Margariti, S., Siokos, V. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2002). Experimental adsorption isotherms based on inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography, A, Vol 969*, 81-86.
- Bassiotis, I., Diamantopoulou, A., Giannoudakos, A., Roubani-Kalantzopoulou, F. & Kompitsas, M. (2001). Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B, Vol 56*, 671-683.
- Roubani-Kalantzopoulou, F., Artemiadi, Th., Bassiotis, I., Katsanos, N.A. & Plagianakos, V. (2001). Time separation of adsorption sites on heterogeneous surfaces by Inverse Gas Chromatography. *Chromatographia, Vol 53*, 315-320.
- Roubani-Kalantzopoulou, F., Bassiotis, I., Artemiadi, Th., Margariti, S., Arvanitopoulou, A. & Katsanos, N.A. (2001). Simulation of the physicochemical processes in the atmosphere. *Fresenius Environmental Bulletin, Vol 10* (No 1), 98-102.

Συνέδρια με Κριτές και Πλήρη Πρακτικά

- Bassiotis, I., Agelakopoulou, T., Margariti, S., Siokos, V., Metaxa, E., Karagianni, Ch. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2007). Influence of atmospheric pollution on materials of culture heritage. A physicochemical study', *5th WSEAS International Conference on Environment, Ecosystems & Development, 14-16 December 2007*. Tenerife.
- Agelakopoulou, T., Bassiotis, I., Margariti, S., Siokos, V., Metaxa, E. & Roubani –Kalantzopoulou, F. (2007). Influence of nitrogen dioxide and acetylene on marbles, ceramics and pigments. *10th International Conference on Environmental Science and Technology, 5-7 September 2007* (pp.1261-1268). Kos.
- Αστεριάδης, Ι., Αγγελακοπούλου, Τ., Γιαννουδάκος, Α., Μπασιώτης, Ι., Κομπίτσας, Μ., Κατσάνος, Ν.Α. & Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ. (2007). Παρασκευή λεπτών υμενίων ZnO, ZnO+Au και ZnO+Pd με παλμική εναπόθεση με laser και χαρακτηρισμός τους μέσω των προσροφητικών και καταλυτικών ιδιοτήτων τους. *6^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Μάϊος 2007*, Αθήνα.
- Κολλιόπουλος, Α., Αγγελακοπούλου, Τ., Μπασιώτης, Ι., Μεταξά, Ε., Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ. & Κατσάνος, Ν.Α. (2007). Μελέτη της επίδρασης βενζολίου και τολουολίου παρουσία ή απουσία διοξειδίου του αζώτου σε πιγμέντα έργων τέχνης. *6^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Μάϊος 2007*, Αθήνα.
- Βακάκης, Ν., Μπασιώτης, Ι., Κομπίτσας, Μ. & Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ. (2005). Ανάπτυξη πολυστρωματικής δομής Ta/TaOx/Ta με παλμική εναπόθεση με laser. *6^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Μάϊος 2005*, Θεσσαλονίκη.
- Σιώκος, Β., Μαργαρίτη, Σ., Μπασιώτης, Ι., Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ. & Κατσάνος, Ν.Α. (2003). Χρονική ακολουθία μέτρου Thiele και του παράγοντα αποτελεσματικότητας των καταλυτών ως συνάρτηση του επιφανειακού συντελεστή διάχυσης. *7^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Κατάλυσης, Οκτώβριος 2003*, σσ. 279-290. Έδεσσα.
- Διαμαντοπούλου, Α., Γιαννουδάκος, Α., Μπασιώτης, Ι., Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ. & Κομπίτσας, Μ. (2001). Μελέτη γεωλογικών υλικών με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας πλάσματος με επαγόμενο από laser φθορισμό (LIBS). *3^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 27-29 Μαΐου 2001*. Αθήνα.
- Kompitsas, M., Roubani-Kalantzopoulou, F., Bassiotis, I., Diamantopoulou, A. & Giannoudakos, A. (2000). Laser induced plasma spectroscopy (LIPS) as an efficient method for elemental analysis of environmental samples. *Proceedings of EARLSeL-SIG-Workshop LIDAR. 16-17 June 2000* (pp. 130-138). Dresden.
- Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ., Αρτεμιάδη, Θ., Μπασιώτης, Ι. & Κατσάνος, Ν.Α. (2000). Χρονικός διαχωρισμός τριών ειδών κέντρων προσροφήσεως σε ετερογενείς επιφάνειες καταλυτών με αντίστροφη Αεριο-Χρωματογραφία. *6^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Νοέμβριος 2000*, σσ. 153-158. Δελφοί.

- Ρουμπάνη - Καλαντζοπούλου, Φ., Κομπίτσας, Μ., Μπασιώτης, Ι., Καλογήρου, Ε., Μαυρόπουλος, Α. & Σιώκος, Β. (1999). Ανίχνευση επιβλαβών πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων σε υδατικό περιβάλλον με laser. *6^ο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Σεπτέμβριος 1999*, σσ. 372-380. Σάμος.
- Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ., Μπασιώτης, Ι., Καλογήρου, Σ., Μαυρόπουλος, Α., Γιαννουδάκος, Α. & Κομπίτσας, Μ. (1999). Αποδόμηση χαλύβων με ακτινοβολία laser-Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός. *2^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 27-29 Μαΐου 1999*, Θεσσαλονίκη.
- Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ., Μπασιώτης, Ι., Καλογήρου, Ε. & Καλαντζόπουλος, Α. (1999). Φυσικοχημική μελέτη της επίδρασης O₃ και NO₂ σε SiO₂. *2^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 27-29 Μαΐου 1999*, σσ. 225-228. Θεσσαλονίκη.
- Roubani-Kalantzopoulou, F., Bassiotis, I., Kalogirou, E., Katsanos, N.A., Pliopoulou, E. & Arvanitopoulou, A. (1999). Measurements and models in heterogeneous physicochemical processes in the atmosphere. *7th Conference Air Pollution 99, 27-29 July 1999*. Stanford.
- Kompitsas, M. Mellouki, A., Le Bras, G., Roubani - Kalantzopoulou, F., Mavropoulos, A. & Bassiotis, I. (1997). Kinetics of gas-phase tropospheric reactions of organic solvents and hydroxyl radical by laser photolysis-laser induced fluorescence. *2nd GR-I International Conference on Laser Technologies, SPIE-The International Society for Optical Engineering, 1-4 June 1997* (pp. 271-275). Ancient Olympia.
- Μαυρόπουλος, Α., Μπασιώτης, Ι., Φ. Ρουμπάνη - Καλαντζοπούλου, Φ. & Κομπίτσας, Μ. (1997). Μέθοδος ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον, συνδυάζοντας τη φασματοσκοπία του επαγόμενου με laser φθορισμού με οπτικές ίνες, *1^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 29-31 Μαΐου 1997* (σσ. 263-268). Πάτρα.
- Mellouki, A., Kompitsas, M., Le Bras, G., Bassiotis, I., Mavropoulos, A. & Roubani - Kalantzopoulou, F. (1997). Laser Photolysis / Laser Induced Fluorescence study and kinetics of OH gas - phase reactions. *5^ο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Σεπτέμβριος 1997*, σσ. 134-141. Μόλυβος.
- Roubani - Kalantzopoulou, F., Kompitsas, M., Mavropoulos, A. & Bassiotis, I. (1997). Qualitative determination of organic pollutants in aquatic environment by laser induced fluorescence combined with optical fibers, *2nd GR-I International Conference On Laser Technologies, SPIE-The International Society for Optical Engineering, 1-4 June 1997* (pp. 266-270). Ancient Olympia.

Συνέδρια με Κριτές και Περιλήψεις

- Agelakopoulou, T., Bassiotis, I., Margariti, S., Siokos, V., Metaxa, E., & Roubani-Kalantzopoulou, F. (2007). Diffusion as a basis for physicochemical quantities determination by RF-IGC. *Diffusion Fundamentals II, 26-29 August 2007*. L' Aquila.
- Metaxa, E., Agelakopoulou, T., Bassiotis, I., Margariti, S., Siokos, V. & Roubani-Kalantzopoulou, F., (2006). Time - Resolved Gas Chromatography applied to submonolayer adsorption - modeling and experimental approach. *ISSHAC-6, August 2006*. Zakopane.
- Roubani-Kalantzopoulou, F., Bassiotis, I., Diamantopoulou, A. & A. Giannoudakos, A. (2000). Effects of Experimental Parameters in Quantitative Analysis of Alloy Steels by Laser Induced Breakdown Spectroscopy', *1st International Conference in Laser Induced Plasma Spectroscopy, October 2000* (p. 50). Pisa.
- Roubani-Kalantzopoulou, F., Bassiotis, I., Artemiadi, Th., Margariti, S., Arvanitopoulou, A. & Katsanos, N.A. (1999). Simulation of the physicochemical processes in the atmosphere. *10th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region, 2-6 October 1999* (p. 10). Alicante.
- Roubani-Kalantzopoulou, F., Chaloulakou, A., Bassiotis, I. & Siokos, V. (1998). Kinetic Study of Homogeneous and Heterogeneous Reactions of ROGs and O₃, on Organic Pigments of Works of Art. *15th International Conference on Gas Kinetics, 6-10 September 1998* (pp. 304-305). Bilbao.

Συνέδρια με Πρακτικά

- Αγγελακοπούλου, Τ., Μαργαρίτη, Σ., Μπασιώτης, Ι., Σιώκος, Β., Μεταξά, Ε., Καραγιάννη, Χ. & Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ. (2007). Φυσικοχημική μελέτη της επίδρασης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε υλικά πολιτιστικής κληρονομιάς-μετρήσεις, μηχανισμοί, μοντέλα. *ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ Συνέδριο για την Επιστημονική Έρευνα στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 5-8 Ιουλίου 2007*. Πλωμάρι.

Συνέδρια με Περιλήψεις

- Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Φ., Κομπίτσας, Μ., Μαυρόπουλος, Α. & Μπασιώτης, Ι. (1997). Ποιοτικός προσδιορισμός μονοαρωματικών υδρογοναθράκων και κλασμάτων πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας του Επαγόμενου με Laser Φθορισμού και τη χρήση οπτικών ινών. *2^ο Συνέδριο για την Προστασία και Ανάπτυξη του Αμβρακικού Κόλπου, Ιούνιος 1997*. Άρτα.

Βιβλία

Μπασιώτης, Ι. (1994). *Η Μαγεία της Πληροφορικής*. Αθήνα: Ι. Σιδέρη.

