



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

Χαρακτηρισμός Υπολείμματος Απόσταξης Βενζίνης



Κατερίνα Κοκκινοπούλου

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Δ. ΚΑΡΩΝΗΣ

Αθήνα
2017

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Χαρακτηρισμός Υπολείμματος Απόσταξης Βενζίνης», εκπονήθηκε κατά το έτος 2016-2017, στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π σε συνεργασία με το Εργαστήριο Ενόργανης Ανάλυσης του Τμήματος Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών, κ. Καρώνη Δημήτριο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση της εργασίας αυτής και στην ολοκλήρωσή της μέσα από τις καθοριστικές συμβουλές του βάση της πείρας και των γνώσεων του, σε οποιοδήποτε θέμα ανέκυπτε.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω να αποδώσω στον Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Πασαδάκη Νικόλαο τόσο για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε στο κομμάτι των χρωματογραφιών, όσο και για την προθυμία του σχετικά με την επίλυση όλων των αποριών μου.

Πολύ σημαντική ήταν η συμβολή της κα. Χαμηλάκη Ελένης, μέλος του Εργαστηριακού Διδακτικού Προσωπικού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων οποία με υπομονή και καλή διάθεση με βοήθησε με το χειρισμό των οργάνων και τις αναλύσεις λύνοντας μου κάθε απορία.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω τη Χημικό Μηχανικό και Υποψήφια Διδάκτορα κα. Ζαννίκου Υπατία για την καθοδήγηση, τη βοήθεια και τη στήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για την ολοκλήρωση της εργασίας μου ήταν το ευνοϊκό κλίμα συνεργασίας με όλο το προσωπικό του εργαστηρίου που με βοήθησαν με μεγάλη προθυμία στην εξοικείωσή μου με το χώρο.

Περίληψη

Κύριο αντικείμενο της παρούσας διπλωματική εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός του υπολείμματος που προκύπτει από μια νέα εργαστηριακή μέθοδο, που χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό του υπολείμματος στη βενζίνη. Για το σκοπό αυτό έγινε ποιοτικός και ποσοτικός έλεγχος στο υπόλειμμα που συλλέχθηκε από τη νέα μέθοδο και σύγκρισή του με αυτό της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405 (αντίστοιχη της ASTM D86).

Η βενζίνη είναι μίγμα υδρογονανθράκων με όρια απόσταξης στην περιοχή 30 έως 210°C. Κάθε βενζίνη παρουσιάζει διαφορετική καμπύλη απόσταξης λόγω της διαφορετικής σύστασής της. Η σύσταση της βενζίνης και η πτητικότητα της είναι καθοριστικές για τη σωστή οδηγική συμπεριφορά του αυτοκινήτου, τη σωστή λειτουργία του κινητήρα και τις εκπομπές. Από την καμπύλη απόσταξης μπορούν να εξαχθούν χρήσιμες πληροφορίες. Συγκεκριμένα το τελικό σημείο ζέσεως και το υπόλειμμα αποτελούν κριτήρια για την ύπαρξη στη σύσταση της βενζίνης βαρύτερων συστατικών. Ενώσεις με υψηλά σημεία ζέσεως, όπως εκείνα που υπάρχουν στο ντήζελ κίνησης, μπορεί να περάσουν λόγω άστοχων χειρισμών σε διάφορα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας καυσίμων, επηρεάζοντας άμεσα τη λειτουργία του κινητήρα και τις εκπομπές ρύπων.

Για τον έλεγχο της ποιότητας της βενζίνης έχουν εκδοθεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή πρότυπα με προδιαγραφές και μεθόδους μετρήσεων (EN 228, EN ISO 3405, EN 16270 κ.ά.). Η μέθοδος EN 16270 αφορά τον προσδιορισμό βαρύτερων συστατικών (από 0,7% w/w έως 2,5%) με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού, η οποία εκδόθηκε λόγω της σημασίας που έχει η ύπαρξη βαρύτερων συστατικών στην ποιότητα της βενζίνης. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υπολείμματος στη βενζίνη είναι η EN ISO 3405 και αναφέρεται στο πρότυπο EN 228. Το συγκεκριμένο πρότυπο αναφέρει τις προδιαγραφές ανά ιδιότητα για τις βενζίνες που χρησιμοποιούνται στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης και τις μεθόδους μέτρησης αυτών. Με βάση το πρότυπο αυτό ο όγκος του υπολείμματος πρέπει να είναι μικρότερος του 2% v/v. Στη μέθοδο EN ISO 3405 δεν υπάρχει καμία αναφορά σε όρια επαναληψιμότητας και

αναπαραγωγισιμότητας. Η μόνη αναφορά που γίνεται για το υπόλειμμα, βρίσκεται στη σημείωση 22 της μεθόδου ASTM D86, η οποία αναφέρει ότι το υπόλειμμα των βενζινών πρέπει να κυμαίνεται τυπικά μεταξύ 0,9 έως 1,2% v/v.

Στα πλαίσια ανάπτυξης μιας νέας μεθόδου προσδιορισμού του υπολείμματος, γίνεται μέτρηση του υπολείμματος που προέρχεται από τη μέθοδο EN ISO 3405 και τη νέα μέθοδο. Στη συνέχεια, με σκοπό το χαρακτηρισμό του υπολείμματος γίνεται χρωματογραφική ανάλυση του υπολείμματος που προκύπτει και από τις δύο μεθόδους και σύγκριση με τη σύσταση του καυσίμου βάσης. Η νέα μέθοδος είναι πιο γρήγορη από εκείνη της ατμοσφαιρικής απόσταξης, ενώ απαιτεί και μικρότερη ποσότητα δείγματος (περίπου 4 ml).

Ως καύσιμα βάσης χρησιμοποιήθηκαν εννέα βενζίνες, δείγματα σε διεργαστηριακό έλεγχο που συμμετείχε και το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Ε.Μ.Π., οκτώ διυλιστηριακά κλάσματα, καθώς και δύο βενζίνες της ελληνικής αγοράς. Τα διυλιστηριακά κλάσματα είναι τα ακόλουθα:

- Ισομερείωσης νάφθας (ISOMERATE)
- Αναμόρφωσης (REFORMATE)
- Αλκυλίωσης (ALKYLATE)
- «Ελαφριάς» βενζίνης [Light Straight Run (LSR)]
- Καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοποιημένης κλίνης [Fluid Catalytic Cracking (FCC)]
- Προϊόν εξόδου της μονάδας παραγωγής TAME που περιέχει μικρή ποσότητα Reformate (C5 RAF + TAME + Reformate).

Οι βενζίνες της ελληνικής αγοράς ήταν μία αμόλυβδη 95 RON και μία αμόλυβδη βενζίνη 100 RON.

Στα παραπάνω δείγματα έγιναν αποστάξεις με την μέθοδο EN ISO 3405 και συλλέχθηκε το υπόλειμμα. Το υπόλειμμα προσδιορίστηκε κατά βάρος και αναλύθηκε σε αέριο χρωματογράφο με φασματόμετρο μάζας (GC-MS) και σε αέριο χρωματογράφο (GC) με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID).

Το υπόλειμμα προσδιορίστηκε ποσοτικά με τη νέα μέθοδο ως ποσοστό % κατά βάρος του αρχικού δείγματος. Στη νέα υπό διερεύνηση μέθοδο τα δείγματα αρχικά ψύχονται ώστε να ληφθεί σταθερή μέτρηση κατά τη ζύγιση της ποσότητας που θα εισαχθεί στο φιαλίδιο. Δείγμα μάζας περίπου 2,6-2,9 g και αντίστοιχου όγκου 3-4 ml, εισέρχεται με τη βοήθεια σύριγγας σε πιστοποιημένο, με βάση το πρότυπο EN ISO 4262, προζυγισμένο γυάλινο φιαλίδιο. Στη συνέχεια, το φιαλίδιο τοποθετείται σε διακριβωμένο θερμοστατούμενο μπλοκ στους 220°C για 20 λεπτά. Μετά το πέρας των 20 λεπτών το φιαλίδιο εξάγεται από το θερμοστατούμενο μπλοκ, τοποθετείται σε ξηραντήρα και επαναζυγίζεται. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο έγιναν 4 επαναλήψεις για κάθε δείγμα. Το υπόλειμμα συλλέγεται ώστε να αναλυθεί με τις μεθόδους GC-MS και GC. Σε ανάλυση GC-MS και GC υποβλήθηκαν και τα δείγματα βάσης ώστε να γίνει σύγκριση με το υπόλειμμα που προέκυψε από τις δύο μεθόδους.

Συλλέχθηκαν τα σήματα των χρωματογραφικών αναλύσεων GC-MS ώστε να αξιοποιηθούν με τη βοήθεια του προγράμματος Enhanced Data Analysis. Με βάση τη βιβλιοθήκη NIST MS Search 2.2. ταυτοποιήθηκαν τα συστατικά των δειγμάτων που αναλύθηκαν, και με τη χρήση του προγράμματος Matlab εξήχθησαν τα συγκριτικά διαγράμματα των δειγμάτων. Για την ποσοτική ανάλυση τα δείγματα αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή FID.

Προέκυψαν ποιοτικά και ποσοτικά αποτελέσματα για τη σύσταση του υπολείμματος των δειγμάτων που προήλθαν από τη μέθοδο ατμοσφαιρικής απόσταξης EN ISO 3405 και τη νέα μέθοδο προσδιορισμού υπολείμματος.

Συνολικά, λαμβάνοντας υπόψη τόσο από τα ποιοτικά όσο και από τα ποσοτικά διαγράμματα, οι δύο μέθοδοι συγκλίνουν ως προς τα αποτελέσματά τους. Στο υπόλειμμα της νέας μεθόδου συναντώνται ελαφρύτερες ενώσεις σε σχέση με το υπόλειμμα που προέρχεται από τη μέθοδο EN ISO 3405. Ουσιαστικά, οι ενώσεις αυτές εγκλωβίζονται στο στενό στόμιο και στα τοιχώματα του φιαλιδίου και δεν προλαβαίνουν να απομακρυνθούν, με αποτέλεσμα μετά το πέρας της διαδικασίας να υγροποιούνται και να επιστρέφουν στο φιαλίδιο. Άλλωστε, η νέα μέθοδος βασίζεται σε εξαναγκασμένη εξάτμιση του δείγματος μέσω της απότομης θέρμανσης, ενώ η απόσταξη βασίζεται στη σταδιακή θέρμανση και διαρκεί περισσότερο χρόνο που εξασφαλίζει τη σταδιακή απομάκρυνση των ελαφρύτερων κλασμάτων.

Abstract

The aim of the current diploma thesis is to evaluate an alternative in-house test method that could be applied for determination of heavy residue in gasoline. Qualitative and quantitative analysis was carried out in the collected residue from this new method and the results were compared to those obtained according to the standard method EN ISO 3405 (equivalent to ASTM D86).

The method used for the determination of heavy residue in gasoline is the atmospheric distillation test, according to EN ISO 3405 test method. The volume of distillation residue is recorded. This residue must be below 2% v/v according to EN 228 standard. The presence of heavy components is caused mainly by remnants in tanks and pipelines or bad housekeeping in the fuel distribution and supply chain. The new method is based on the evaporation of a small amount of gasoline under specific conditions (oven temperature of 220°C and residence time of 20 min), and gravimetric determination of the residue after the evaporation stage has been finished. The residue is determined as mass percentage of the test sample after evaporation of a small quantity of the sample (4 ml) in a proper container put in an oven. The oven used for the test is the Ramsbottom test block.

The residue of both methods was characterized by GC-MS analysis in order to conduct a comparative assessment of two test methods.

Nine gasoline fuel samples, which has been used in an inter-laboratory study in the Laboratory of Fuels and Lubricants Technology of National Technical University of Athens, eight refinery fractions and two commercial gasoline fuels, which are available in the greek fuel market, were utilized in the current study. The refinery fractions are the following:

- Isomerate
- Reformate
- Alkylate
- Light Straight Run (LSR)
- Fluid Catalytic Cracking (FCC)

- C5 RAF + TAME + Reformate

Regarding the commercial fuel samples, two grades of unleaded gasoline, namely a 95 RON and 100 RON unleaded gasoline, were used.

The residue obtained from all aforementioned samples with either the EN ISO or the new proposed test method was determined by GC-MS and GC-FID analyzers. The quantitative and qualitative obtained data refer to the composition of the samples residue.

Overall, based on the data there is a correlation between the two methods. In contrast to the EN ISO 3405, lighter compounds are found in the residue obtained from the alternative test method. The vapors of these compounds are trapped within the nozzle and the side walls of the cocking bulb and as a result they re-condensate and return to the bulb. Besides, the new test method is based on the concept of the forced evaporation of the sample due to the rapid heating, whereas in the distillation method the incremental heating ratio ensures the gradual removal of the lighter fractions.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	1
Περίληψη	2
Abstract.....	5
Υγρά καύσιμα γενικά	12
Βενζίνη	12
Ιστορικά στοιχεία	12
Σύσταση και παραγωγή	13
Χαρακτηριστικά και προδιαγραφές βενζινών της ελληνικής αγοράς.....	19
Ιδιότητες βενζινών	22
1. Αντικροτικότητα των βενζινών	22
2. Πτητικότητα	23
• Απόσταση των βενζινών	24
• Τάση ατμών	25
• Λόγος ατμών-υγρού	26
3. Πυκνότητα	26
4. Ιξώδες	27
5. Σύσταση	27
6. Περιεκτικότητα σε θείο	28
7. Κομμώδεις ουσίες	28
8. Αριθμός βρωμίου	28
9. Περιεκτικότητα σε νερό	29
10. Διάβρωση και σταθερότητα στην οξείδωση.....	29
11. Αγωγιμότητα.....	29
12. Θερμογόνος δύναμη	29
13. Επιφανειακή τάση	29

Χρωματογραφία	30
Αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography).....	30
Εισαγωγή.....	30
Πλεονεκτήματα.....	33
Μειονεκτήματα.....	33
Οργανολογία GC	33
Φέρον αέριο	34
Εισαγωγέας δείγματος.....	35
Είσοδος σε τριχοειδείς στήλες (Διαμοιρασμός Ροής)	36
Θερμοστατούμενος κλίβανος.....	37
Θερμοπρογραμματισμός αέριας χρωματογραφίας.....	37
Επίτευξη καλών διαχωρισμών	38
Επίδραση της θερμοκρασίας στο διαχωρισμό.....	38
Στήλες GC	39
Τριχοειδείς στήλες (Capillary Columns).....	39
Πληρωτικά υλικά	40
Ανιχνευτές.....	41
Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας, FID (Flame Ionization Detector)	42
Εφαρμογές αέριας χρωματογραφίας.....	42
Ποιοτική ανάλυση με αέρια χρωματογραφία.....	43
Δείκτες Kovats.....	43
Ποσοτική ανάλυση στην αέρια χρωματογραφία	44
Φασματομετρία μάζας (MS).....	46
Αρχή μεθόδου.....	47
Βασικές έννοιες στα μοριακά φάσματα μάζας	48
Μοριακό ιόν ή μητρική κορυφή	48

Βασικό ιόν ή βασική κορυφή.....	49
Κορυφές θραυσμάτων.....	49
Μοριακά φάσματα μάζας.....	49
Ερμηνεία φασμάτων μάζας.....	50
Ταυτοποίηση αγνώστων ενώσεων (ποιοτική ανάλυση).....	50
Ποσοτική ανάλυση.....	51
Οργανολογία.....	51
Σύστημα εισαγωγής.....	52
Χώρος ιονισμού.....	52
Το σύστημα διαχωρισμού.....	53
Πλεονεκτήματα φασματογράφων μαζών με τετράπολο.....	54
Μειονεκτήματα φασματογράφων μαζών με τετράπολο.....	54
Σύστημα καταγραφής.....	54
GC-MS.....	55
Πειραματικό μέρος.....	57
Μέθοδος απόσταξης EN ISO 3405.....	58
Ορολογία.....	58
Σημασία της μεθόδου και χρήση.....	59
Εξοπλισμός.....	59
Δείγματα.....	61
Κατηγορίες.....	61
Πριν την ανάλυση.....	61
Διαδικασία.....	61
Εναλλακτική μέθοδος μέτρησης του υπολείμματος.....	64
Μέθοδος.....	64
Όργανα και συσκευές.....	65

Αέρια χρωματογραφία και φασματομετρία μάζας.....	67
Αέρια χρωματογραφία	67
Καύσιμα βάσης και ιδιότητες	68
Ιδιότητες δειγμάτων	69
Αποτελέσματα	71
Ποιοτικά διαγράμματα	71
Alkylate	72
C5 RAF+TAME+Reformate	73
FCC C5	74
FCC C6+	76
FCC Naphtha	77
Isomerase	78
LSR.....	80
Reformate	82
S1.....	83
S2.....	85
S3.....	87
S4.....	88
S5.....	89
S6.....	90
S7.....	91
S8.....	92
S9.....	93
U95	94
U100.....	95
Ποσοτικά διαγράμματα	96

Alkylate	96
Reformate	97
FCC C6+	98
FCC Naphtha	99
C5 RAF+TAME+Reformate	100
FCC C5	101
LSR.....	102
Isomerate	103
S3.....	104
S4.....	105
S5.....	106
S6.....	107
S7.....	108
S8.....	109
S9.....	110
% Ποσοστό μάζας του υπολείμματος στο δείγμα.....	111
Συμπεράσματα.....	113
GC-MS	113
GC.....	115
Προσδιορισμός υπολείμματος (% ποσοστό κατά βάρος).....	116
Προτάσεις	117
Βιβλιογραφία	118
Παράρτημα Α'	122
Χρωματογραφίες GC-MS	122
Παράρτημα Β'	153
Ταυτοποιήσεις συστατικών GC-MS.....	153

Υγρά καύσιμα γενικά

(1) (2)

Υγρά καύσιμα θεωρούνται τα καύσιμα τα οποία βρίσκονται σε υγρή μορφή σε συνθήκες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Το μεγαλύτερο μέρος τους προέρχεται από την επεξεργασία του αργού πετρελαίου, επίσης υγρά καύσιμα μπορούν να ληφθούν από την αναβάθμιση στερεών καυσίμων, καθώς και από πισσοσχιστόλιθους και πετρελαιοάμμους. Τα υγραέρια δε θεωρούνται υγρά καύσιμα διότι βρίσκονται σε υγρή κατάσταση σε συνθήκες αυξημένης πίεσης.

Βενζίνη

Ιστορικά στοιχεία

(3) (4) (5) (6)

Το αργό πετρέλαιο ανακαλύφθηκε το 1859. Η πρώτη αναφορά στη βενζίνη γίνεται το 1863 στη Βοστώνη των Η.Π.Α. όταν ο Joshua Merrill προσπάθησε να κατασκευάσει κηροζίνη για λάμπες φωτισμού, καλύπτοντας την ανάγκη εναλλακτικού καυσίμου για την αντικατάσταση φαλαινελαίων, που χρησιμοποιούνταν εκείνη την περίοδο για το φωτισμό. Η ευρεία χρήση της μηχανής εσωτερικής καύσης, σε συνδυασμό με την πρώτη βιομηχανία παραγωγής κινητήρων εσωτερικής καύσης, η ζήτηση της βενζίνης, η οποία ως τότε καιγόταν ως παραπροϊόν, άρχισε να αυξάνεται. Οι πρώτες βενζίνες ήταν ελαφρά κλάσματα ατμοσφαιρικής απόσταξης αργού πετρελαίου, που απέσταζαν σε θερμοκρασίες 50-200°C. Η ανακάλυψη του τετράχρονου κινητήρα από τον Nicolaus Otto το 1876 στη Γερμανία έδωσε ώθηση στην παραγωγή και επεξεργασία της βενζίνης, ενώ κατά το Α΄ και Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο προέκυψε η ανάγκη παραγωγής ακόμα καλύτερης ποιοτικά βενζίνης, από τη χρήση της ως καύσιμο κινητήρων αεροπλάνων. Παράλληλα, η ανάγκη για έρευνα και μελέτη της αντικροτικότητας των βενζινών καθιέρωσε το 1929 τον κινητήρα CFR και προτύπων κ-C₇ και ίσο-C₈. Επιπλέον, η αύξηση της σχέσης συμπίεσης στους κινητήρες και η προσπάθεια επίτευξης μεγαλύτερου αριθμού οκτανίου, σε συνδυασμό με την απαίτηση για τον περιορισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τις εκπομπές των αυτοκινήτων καθώς και η χρήση καταλυτικών μετατροπών, οδήγησαν στην

προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων στη βενζίνη και στην απομάκρυνση του μόλυβδου. Έχει αναπτυχθεί ένα πλήθος διεργασιών επεξεργασίας των κλασμάτων της βενζίνης. Το 1920 αναπτύχθηκε η διεργασία της θερμικής πυρόλυσης, η οποία αναβάθμιζε τα υπολείμματα της ατμοσφαιρικής απόσταξης, το 1936 η καταλυτική πυρόλυση, το 1938 η αλκυλίωση, το 1940 η καταλυτική αναμόρφωση παραφινών και το 1943 η ισομερείωση. Το 1970 καθορίζονται για πρώτη φορά οι προδιαγραφές της βενζίνης, εξαιτίας της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, ενώ το 1973 και το 1980 η αύξηση των τιμών του αργού πετρελαίου επιτείνει την ανάγκη για χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Η βενζίνη αποτελεί ένα από τα πλέον κερδοφόρα προϊόντα των διυλιστηρίων, γι' αυτό και η απόδοση και η ποιότητά της αναβαθμίζονται ανελλιπώς.

Σύσταση και παραγωγή

(1) (2) (3) (6) (8) (7) (9) (10)

Στα σύγχρονα διυλιστήρια μπορούν να υπάρχουν μερικές από τις ακόλουθες μονάδες επεξεργασίας, ανάλογα με τον τρόπο επεξεργασίας που έχει επιλεγεί: (1)

Διεργασία	Στόχος/Προϊόντα
Απόσταξη αργού	Διαχωρισμός αργού πετρελαίου σε αέρια, βενζίνη, κηροζίνη, gasoil και ατμοσφαιρικό υπόλειμμα
Αφαλάτωση αργού (όπου απαιτείται)	Αφαλάτωση αργού πετρελαίου
Απόσταξη υπό κενό	Διαχωρισμός ατμοσφαιρικού υπολείμματος σε gasoil κενού και υπόλειμμα κενού
Υδρογονοεπεξεργασία νάφθας	Αποθείωση νάφθας, βενζίνης
Υδρογονοεπεξεργασία κηροζίνης	Αποθείωση κηροζίνης
Υδρογονοαποθείωση gasoil	Αποθείωση ντήζελ και πετρελαίου θέρμανσης
Καταλυτική Αναμόρφωση	Μετατροπή αποθειωμένης νάφθας σε βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου, LPG, υδρογόνο, και καύσιμο αέριο

Διεργασία	Στόχος/Προϊόντα
Επεξεργασία και Διαχωρισμός Αερίων	Καθαρισμός LPG, καυσίμου αερίου (απομάκρυνση υδρόθειου)
Καταλυτική Πυρόλυση	Μετατροπή gasoil κενού ή υπολείμματος σε καύσιμο αέριο, LPG, βενζίνη, και gasoil
Ιξωδόλυση	Θερμική πυρόλυση υπολείμματος κενού σε καύσιμο αέριο, νάφθα, gasoil, και βαρύ μαζούτ
Υδρογονοπυρόλυση	Μετατροπή gasoil κενού ή υπολείμματος σε καύσιμο αέριο, βενζίνη, κηροζίνη και gasoil
Εξανθράκωση	Θερμική πυρόλυση υπολείμματος κενού σε καύσιμο αέριο, βενζίνη, gasoil, και κοκ
Απασφάλτωση	Εκχύλιση υπολείμματος υπό κενό με διαλύτη προς απασφαλτωμένο έλαιο και άσφαλτο
Αλκυλίωση (C3/C4)	Παραγωγή προϊόντος υψηλού αριθμού οκτανίου
Πολυμερισμός (C3/C4)	Παραγωγή προϊόντος υψηλού αριθμού οκτανίου
Ισομερισμός (C5/C6)	Παραγωγή προϊόντος υψηλού αριθμού οκτανίου
Μονάδα Αρωματικών	Εκχύλιση με διαλύτη προϊόντος αναμόρφωσης για την παραγωγή αρωματικών διαλυτών ΒΤΧ
Μονάδα Λιπαντικών	Εκχύλιση, αποπαραφίνωση και υδρογονοεπεξεργασία gasoil κενού προς παραγωγή ορυκτελαίων – λιπαντικών
Εμφύσηση Ασφάλτου	Οξειδωση υπολείμματος κενού προς άσφαλτο
Ανάκτηση Θείου	Μετατροπή υδρόθειου σε θείο
Μονάδα Υδρογόνου	Παραγωγή και καθαρισμός υδρογόνου

Η βενζίνη είναι προϊόν επεξεργασίας του αργού πετρελαίου. Είναι μίγμα υδρογονανθράκων με τέσσερις έως δώδεκα άνθρακες στο μόριό τους το οποίο εμπλουτίζεται με διάφορα βελτιωτικά πρόσθετα, που διαμορφώνουν τις τελικές ιδιότητες του μίγματος. Ειδικότερα, παραφίνες, ολεφίνες και αρωματικοί υδρογονάνθρακες συνθέτουν το μίγμα της βενζίνης, με εύρος βρασμού 30°C-210°C σε ατμοσφαιρική πίεση. Η βενζίνη έχει όρια απόσταξης παραπλήσια της νάφθας αλλά μικρότερα της κηροζίνης. Τα συστατικά που αναμιγνύονται προέρχονται από διάφορες διεργασίες, όπως αυτές της επεξεργασίας και εξευγενισμού του αργού πετρελαίου, από μονάδες μετατροπής και σε μικρότερο βαθμό από ατμοσφαιρική απόσταξη. Στόχος του διυλιστηρίου, άλλωστε, είναι τόσο η παραγωγή ενός καυσίμου με την καλύτερη δυνατή αξιοποίηση των προϊόντων, που προκύπτουν από τις μονάδες επεξεργασίας του αργού πετρελαίου. Έτσι, για την παραγωγή της βενζίνης χρησιμοποιούνται νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης, κλάσματα αναμόρφωσης, πυρόλυσης, ισομερείωσης, αλκυλίωσης και πολυμερισμού. Λόγω της μεγάλης κατανάλωσης, η βενζίνη παρασκευάζεται και τεχνητά με τρεις κυρίως μεθόδους, με πυρόλυση, με τη μέθοδο Bergius και τη μέθοδο Fischer-Tropsch.

Τα κύρια συστατικά της βενζίνης συνοψίζονται στη *νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης*, στο *βουτάνιο*, το οποίο έχει υψηλό αριθμό οκτανίου και υψηλή τάση ατμών, στο *προϊόν αναμόρφωσης της νάφθας*, το οποίο διαθέτει εξαιρετική αντικροτικότητα, ωστόσο η χρήση του είναι περιορισμένη εξαιτίας των πολλών τοξικών αρωματικών ενώσεων που διαθέτει, στο προϊόν πυρόλυσης, το οποίο έχει ικανοποιητική αντικροτικότητα, πολλές ολεφίνες αλλά προκαλεί αστάθεια στη βενζίνη σε μεγάλα ποσοστά και τέλος, στα *προϊόντα αλκυλίωσης και ισομερείωσης*, τα οποία έχουν υψηλή αντικροτικότητα και σταθερότητα και περιορίζουν την περιεκτικότητα των αρωματικών στη βενζίνη.

Οι υδρογονάνθρακες της βενζίνης διακρίνονται σε κορεσμένους και ακόρεστους, εκ των οποίων αυτοί που έχουν περισσότερα από τέσσερα άτομα άνθρακα στην αλυσίδα τους είναι υγροί σε θερμοκρασία δωματίου.

Παραφίνες ή αλκάνια είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες που χωρίζονται σε κανονικά αλκάνια, ισοαλκάνια και κυκλοαλκάνια ή ναφθένια. Ο αριθμός οκτανίου τους εξαρτάται από το είδος της αλυσίδας και τον αριθμό ατόμων άνθρακα. Τα

ισοαλκάνια εμφανίζουν μεγαλύτερους αριθμούς οκτανίου σε σχέση με τα κανονικά αλκάνια, που αυξάνονται καθώς αυξάνεται και το μέγεθός τους. Τα κυκλικά αλκάνια εμφανίζουν επίσης υψηλούς αριθμούς οκτανίου και βελτιώνουν την ποιότητα ανάφλεξης. Οι ισοπαραφίνες δε διευκολύνουν την αυτανάφλεξη και έχουν χαμηλό σημείο ροής.

Τα ναφθένια καίγονται, επίσης, χωρίς καπνό, αποδίδουν περίπου την ίδια ενέργεια κατά την καύση τους καθώς η θερμογόνο δύναμή τους είναι ελάχιστα χαμηλότερη από αυτή των παραφινών.

Οι ολεφίνες ή αλκένια είναι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι προέρχονται κυρίως από τα στάδια πυρόλυσης και αφυδρογόνωσης του αργού πετρελαίου. Εμφανίζουν τους επιθυμητούς αριθμούς οκτανίου αλλά έχουν ανεπιθύμητες ιδιότητες καθώς κάποια συστατικά τους είναι τοξικά. Είναι θερμικά ασταθείς ενώσεις και επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες του καυσίμου εξαιτίας της τάσης που παρουσιάζουν για πολυμερισμό και συμπύκνωση.

Τα αλκίνια είναι ασταθή και εντοπίζονται σε ίχνη στα καύσιμα αυτοκινήτων.

Οι αρωματικές ενώσεις αν και είναι τοξικές, αποτελούν τους αντικαταστάτες των βελτιωτικών μολύβδου.

Η χρήση οξυγονούχων προσθέτων, ως συστατικών ανάμιξης, καθιερώθηκε όταν καταργήθηκαν τα πρόσθετα που περιείχαν μόλυβδο για λόγους τοξικότητας. Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι οι αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπροπανόλη, τριτοταγής βουτανόλη) και οι αιθέρες (MTBE, ETBE, TAME).

Πίνακας 1 Υδρογονάνθρακες της βενζίνης, οξυγονούχα πρόσθετα και ιδιότητές τους

	Οργανική ένωση	RON	MON	Σημείο Βρασμού (°C)	Πυκνότητα (g/ml σε 15°C)	Σημείο αυτανάφλεξης (°C)
Παραφίνες	βουτάνιο	113	114	-0,5	αέριο	370
	πεντάνιο	62	66	35	0,626	260
	εξάνιο	19	22	69	0,659	225
	επτάνιο	0	0	98	0,684	225
	οκτάνιο	-18	-16	126	0,703	220

	Οργανική ένωση	RON	MON	Σημείο Βρασμού (°C)	Πυκνότητα (g/ml σε 15°C)	Σημείο αυτανάφλεξης (°C)
Ισοπαραφίνες	2 μεθυλοπροπάνιο	122	120	-12	αέριο	460
	2 μεθυλοβουτάνιο	100	104	28	0,62	420
	2 μεθυλοπεντάνιο	82	78	62	0,653	306
	3 μεθυλοπεντάνιο	86	80	64	0,664	
	2 μεθυλοεξάνιο	40	42	90	0,679	
	3 μεθυλοεξάνιο	56	57	91	0,687	
	2, 2 διμεθυλοπεντάνιο	89	93	79	0,674	
	2,2,3 τριμεθυλοβουτάνιο	112	112	81	0,69	420
	2,2,4 τριμεθυλοπεντάνιο	100	100	98	0,692	415
Αλκάνια- Κυκλοαλκάνια	κυκλοπεντάνιο	141	141	50	0,751	380
	μεθυλοκυκλοπεντάνιο	107	99	72	0,749	
	κυκλοεξάνιο	110	97	81	0,779	245
	μεθυλοκυκλοεξάνιο	104	84	101	0,77	250
	βενζόλιο	98	91	80	0,874	560
	τολουόλιο	124	112	111	0,867	480
Αρωματικές Ενώσεις	αιθυλοβενζόλιο	124	107	136	0,867	430
	m-ξυλόλιο	162	124	138	0,868	463
	p-ξυλόλιο	155	126	138	0,866	530
	ο-ξυλόλιο	126	102	144	0,87	530
	3-αιθυλοτολουόλιο	162	138	158	0,865	
	1,3,5-τριμεθυλοβενζόλιο	170	136	163	0,864	
	1,2,4-τριμεθυλοβενζόλιο	148	124	168	0,889	
Ολεφίνες	2-πεντένιο	154	138	37	0,649	
	2-μεθυλοβουτένιο-2	176	140	36	0,662	
	2-μεθυλοπεντένιο	159	148	67	0,69	
	κυκλοπεντένιο	171	126	44	0,774	
	μεθανόλη	133	105	65	0,796	385
Οξυγονούχα	αιθανόλη	129	102	78	0,794	365
	ισοπροπυλική αλκοόλη	118	98	82	0,79	399
	MTBE	116	103	55	0,745	
	ETBE	118	102	72	0,745	
	TAME	111	98	86	0,776	

Η νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης (Straight Run Naphtha) έχει πολύ χαμηλή αντικροτική ικανότητα, η ποσότητα της νάφθας που προστίθεται στη βενζίνη είναι πολύ μικρή και γίνεται μόνο για να έχει το καύσιμο την απαιτούμενη μετωπική πτητικότητα.

Τα κλάσματα αναμόρφωσης έχουν πολύ καλή αντικροτική ικανότητα και μικρή πτητικότητα, χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου. Η αυξημένη περιεκτικότητά τους σε αρωματικές ενώσεις αποτελεί μειονέκτημα λόγω υψηλότερης τοξικότητας (π.χ βενζόλιο) και υψηλότερων εκπομπών κατά τη χρήση του κλάσματος σε κινητήρες.

Τα προϊόντα πυρόλυσης έχουν ικανοποιητική αντικροτική ικανότητα, το κύριο όμως μειονέκτημά τους είναι η αυξημένη περιεκτικότητά τους σε ολεφίνες. Οι ολεφίνες είναι ασταθείς ενώσεις, με υψηλή πτητικότητα, με αυξημένη τάση για συμπύκνωση και πολυμερισμό και δημιουργία αδιάλυτων κομμωδών ενώσεων. Φαίνεται δηλαδή ότι αυξημένη χρήση προϊόντων πυρόλυσης δημιουργεί προβλήματα στην παραγωγή βενζίνης υψηλής σταθερότητας.

Τα προϊόντα των διεργασιών αλκυλίωσης και ισομερείωσης ως συστατικά της βενζίνης προσδίδουν καλή αντικροτική ικανότητα και σταθερότητα στην βενζίνη. Τα προϊόντα αυτά είναι κυρίως ισοπαραφίνες. Με τη χρήση τους περιορίζεται η περιεκτικότητα σε αρωματικά στο τελικό καύσιμο. Το κλάσμα αλκυλίωσης έχει μικρότερη πτητικότητα σε σύγκριση με το κλάσμα ισομερείωσης.

Η πτητικότητα των βενζινών επηρεάζεται από τα πρόσθετα βελτίωσης του αριθμού οκτανίου. Οι συνήθεις αλκοόλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη σύσταση των βενζινών ώστε να αυξήσουν την αντικροτικότητα τους είναι η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH), η ισοπροπανόλη (IPA), η τριτοταγής βουτανόλη (TBA) και τα μίγματά τους. Οι αιθέρες που χρησιμοποιούνται είναι ο μέθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE), ο αιθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας (ETBE), ο τριτοταγής-άμυλο μεθυλαιθέρας (TAME) και τα μίγματά τους.

Χαρακτηριστικά και προδιαγραφές βενζινών της ελληνικής αγοράς

(3) (7) (11)

Η βενζίνη πρέπει να εξασφαλίζει εύκολο ξεκίνημα του κινητήρα ιδίως το χειμώνα για να δίνει γρήγορη επιτάχυνση, να καίγεται στον κινητήρα κατά τέτοιο τρόπο ώστε να αποφεύγεται το «χτύπημα», να μην έχει διαβρωτικές ιδιότητες και να μην ευνοεί το σχηματισμό αποθέσεων στο θάλαμο καύσης. Τέλος, δεν πρέπει να υφίσταται φυσικές ή χημικές μεταβολές κατά την αποθήκευσή που θα αλλοίωναν ενδεχομένως τις παραπάνω απαιτήσεις και να έχει τη μικρότερη δυνατή περιεκτικότητα σε τοξικές και ρυπογόνες ουσίες για το περιβάλλον. Οι βενζίνες της ελληνικής αγοράς θα πρέπει να συμμορφώνονται στις απαιτήσεις του προτύπου EN 228. Στην ελληνική αγορά διατίθενται η απλή αμόλυβδη βενζίνη με αριθμό οκτανίου τουλάχιστον 95 και η αμόλυβδη βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου, τουλάχιστον 100. Οι προδιαγραφές των καυσίμων της ελληνικής αγοράς το πρότυπο EN 228 και είναι εναρμονισμένες με αυτές της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Βενζίνη	100 RON		95 RON		Μέθοδος Ελέγχου
	Όρια	Όρια	Όρια	Όρια	
	Ελάχιστο	Μέγιστο	Ελάχιστο	Μέγιστο	
Ερευνητικός αριθμός οκτανίου	100		95		EN ISO 5164
Αριθμός οκτανίου κινητήρα	87,5		85		EN ISO 5163
Τάση ατμών (kPa) (θερινή περίοδος)	45	60	45	60	EN 13016-1
Τάση ατμών (kPa) (χειμερινή περίοδος)	50	80	50	80	
Πυκνότητα (kg/m ³ , 15°C)		790	720	775	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Εμφάνιση	Καθαρό και διαυγές		Καθαρό και διαυγές		Οπτικός έλεγχος

Βενζίνη	100 RON		95 RON		Μέθοδος Ελέγχου
	Ελάχιστο	Μέγιστο	Ελάχιστο	Μέγιστο	
Απόσταξη					
Ανάκτηση στους 70°C, E70 (% v/v) (θερινή περίοδος)	20	48	20	48	EN ISO 3405
Ανάκτηση στους 70°C, E70 (% v/v) (χειμερινή περίοδος)	22	50	22	50	
Ανάκτηση στους 70°C, E70 (% v/v) (μεταβατική περίοδος)	10		22	50	
Ανάκτηση στους 100°C, E100 (% v/v)	46	71	46	71	
Ανάκτηση στους 150°C, E150 (% v/v)	75		75		
Τέλος απόσταξης		210		210	
Υπόλειμμα απόσταξης		2		2	
Δείκτης απόφραξης (VLI)		$VLI = 10 * VP + 7$ * E70		$VLI = 10 * VP + 7$ * E70	
Ανάλυση υδρογονανθράκων					
Ολεφίνες		18		18	ASTM D 1319, EN 14517
Αρωματικοί (%v/v)		42		35	
Βενζόλιο (%v/v)		1		1	EN 12177, EN 238, EN ISO 22854, EN 14517
Περιεκτικότητα σε οξυγόνο (% m/m)		2,7 ή 3,7		2,7 ή 3,7	EN 1601, EN 13132 EN 14517

Βενζίνη	100 RON		95 RON		Μέθοδος Ελέγχου
	Όρια		Όρια		
	Ελάχιστο	Μέγιστο	Ελάχιστο	Μέγιστο	
<i>Ανάλυση υδρογονανθράκων</i>					
<i>Ολεφίνες</i>		18		18	ASTM D 1319, EN 14517
<i>Αρωματικοί (%v/v)</i>		42		35	
<i>Βενζόλιο (%v/v)</i>		1		1	EN 12177, EN 238, EN ISO 22854, EN 14517
<i>Περιεκτικότητα σε οξυγόνο (% m/m)</i>		2,7 ή 3,7		2,7 ή 3,7	EN 1601, EN 13132 EN 14517
<i>Οξυγονούχες ουσίες (%v/v)</i>					
<i>Μεθανόλη</i>		3		3	
<i>Αιθανόλη</i>		5 ή 10		5 ή 10	
<i>Ισοπροπυλική αλκοόλη</i>		10 ή 12		10 ή 12	
<i>Τριτοταγής ισοβουτυλική αλκοόλη</i>		7 ή 15		7 ή 15	
<i>Ισοβουτυλική αλκόλη</i>		10 ή 15		10 ή 15	
<i>Αιθέρες με 5 ή περισσότερα άτομα άνθρακα</i>		15 ή 22		15 ή 22	
<i>Άλλες οξυγονούχες ενώσεις</i>		10 ή 15		10 ή 15	
<i>Ιχνηθέτης Κινιζαρίνη (mg/l)</i>		-		3	
<i>Περιεκτικότητα σε θείο (mg/kg)</i>		10		10	EN ISO 20846, EN ISO 20884
<i>Περιεκτικότητα σε μόλυβδο (mg/L)</i>		5		5	EN 237
<i>Οξειδωτική Σταθερότητα</i>	360		360		EN ISO 7536
<i>Περιεχόμενα κομιώδη (mg/100 ml)</i>		5		5	EN ISO 6246
<i>Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (στις 3h, 50°C)</i>		1		1	EN ISO 2160

Ιδιότητες βενζινών

(3) (5) (6)(12) (13) (14)

Η βενζίνη που παράγεται στο διυλιστήριο προέρχεται από ανάμιξη προϊόντων διαφορετικών μονάδων μετατροπής και ατμοσφαιρικής απόσταξης, με σκοπό την παραγωγή ενός προϊόντος που ικανοποιεί τις εκάστοτε προδιαγραφές.

1. Αντικροτικότητα των βενζινών

Καθοριστική για την ποιότητα της βενζίνης ιδιότητα είναι η αντικροτικότητά της, η οποία σχετίζεται με το λεγόμενο «κτύπημα» και μετρείται με τον αριθμό οκτανίου. Ο αριθμός οκτανίου ενός καυσίμου είναι το επί τοις εκατό ποσοστό του ισο-οκτανίου σε μίγμα κ-επτανίου/ισο-οκτανίου το οποίο παρουσιάζει την ίδια αντικροτικότητα με το εξεταζόμενο καύσιμο όταν δοκιμαστεί στον πρότυπο κινητήρα CFR (Cooperative Fuel Research-ASTM D 2699) υπό τις ίδιες συνθήκες. Εκφράζει την ικανότητα που έχουν οι βενζίνες να αντιστέκονται στο κτύπημα του κινητήρα καθώς καίγονται στο θάλαμο καύσης. Υπάρχουν δύο μέθοδοι για τη μέτρηση του αριθμού οκτανίου για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων. Ο αριθμός οκτανίου με την ερευνητική μέθοδο (Research Octane Number, RON) είναι ενδεικτικός για τη συμπεριφορά της βενζίνης σε κανονικές ταχύτητες, ήπιες συνθήκες οδήγησης και χαμηλές στροφές, ενώ ο αριθμός οκτανίου με τη μέθοδο κινητήρα (Motor Octane Number, MON) σε υψηλές ταχύτητες, υψηλές στροφές και μεταβατικές συνθήκες λειτουργίας. Με βάση τους αριθμούς οκτανίου, ορίζεται ο Δείκτης Αντικροτικότητας ως ο μέσος όρος του αθροίσματος RON και MON.

$$AI = \frac{RON + MON}{2}$$

Η διαφορά RON-MON ονομάζεται ευαισθησία του καυσίμου και είναι ένδειξη της διαφορετικής συμπεριφοράς του καυσίμου στις δοκιμές.

Η κατάταξη των υδρογονανθράκων κατά σειρά φθίνουσας αντικροτικότητας είναι η παρακάτω:

Αρωματικοί>Ισοπαραφινικοί>Ναφθενικοί>Ολεφινικοί>Κανονικοί Παραφινικοί

Γενικά, παρατηρείται ότι επιμήκυνση της ανθρακικής αλυσίδας των παραφινικών ενώσεων καθώς και η αύξηση του βαθμού κορεσμού των αρωματικών δακτυλίων αυξάνουν την τάση για κτύπημα. Αντίθετα, οι διακλαδώσεις στην αλυσίδα, η αλκυλίωση των αρωματικών υδρογονανθράκων, ο ισομερισμός των παραφινικών ενώσεων, η προσθήκη αρωματικού δακτυλίου στις παραφινικές ενώσεις και η δημιουργία συμπαγούς μορίου αυξάνουν την αντικροτική ικανότητα.

2. Πτητικότητα

Η πτητικότητα της βενζίνης επηρεάζει βασικές λειτουργίες του κινητήρα, όπως την ευκολία εκκίνησής του, το ρυθμός προθέρμανσης, την ατμόφραξη, τον σχηματισμό πάγου και την τάση για ανάμιξη του καυσίμου με το λιπαντικό του κινητήρα.

Στη βενζίνη που αποτελείται από ένα πλήθος διαφορετικών συστατικών με διαφορετικά σημεία ζέσεως, δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός ενός συγκεκριμένου σημείου βρασμού, αλλά μιας καμπύλης της οποίας το αρχικό από το τελικό σημείο διαφέρουν κατά 170 °C περίπου. Η πτητικότητα ενός καυσίμου έχει μεγάλη σημασία για το κόστος παραγωγής του καυσίμου, για την ασφάλεια στους χειρισμούς του και τις απώλειες λόγω εξάτμισης. Επιπρόσθετα, η ύπαρξη κλασμάτων με υψηλό σημείο βρασμού αυξάνει σημαντικά τα επίπεδα εκπομπών ανεπιθύμητων υδρογονανθράκων και αλδεϋδών, του μονοξειδίου του άνθρακα και των άκαυστων υδρογονανθράκων στα καυσαέρια. Αντίθετα, οι βενζίνες που εξατμίζονται δύσκολα δυσχεραίνουν την εκκίνηση του κινητήρα, και μπορεί να οδηγήσουν σε πάγωμα του εξαερωτήρα στις χαμηλές θερμοκρασίες, χαμηλή επιτάχυνση, κτύπημα στον κινητήρα, διακοπή της ροής του καυσίμου και επιμόλυνση του λιπαντικού στον στροφαλοθάλαμο.

Ο προσδιορισμός των ορίων της πτητικότητας των βενζινών γίνεται βασιζόμενος στις εποχιακές μεταβολές της θερμοκρασίας. Γι' αυτό τα διυλιστήρια παράγουν βενζίνες διαφορετικής πτητικότητας το χειμώνα και το καλοκαίρι. Η πτητικότητα του καυσίμου καθορίζεται από τις συνθήκες απόσταξης, την τάση ατμών και τον λόγο ατμών-υγρού.

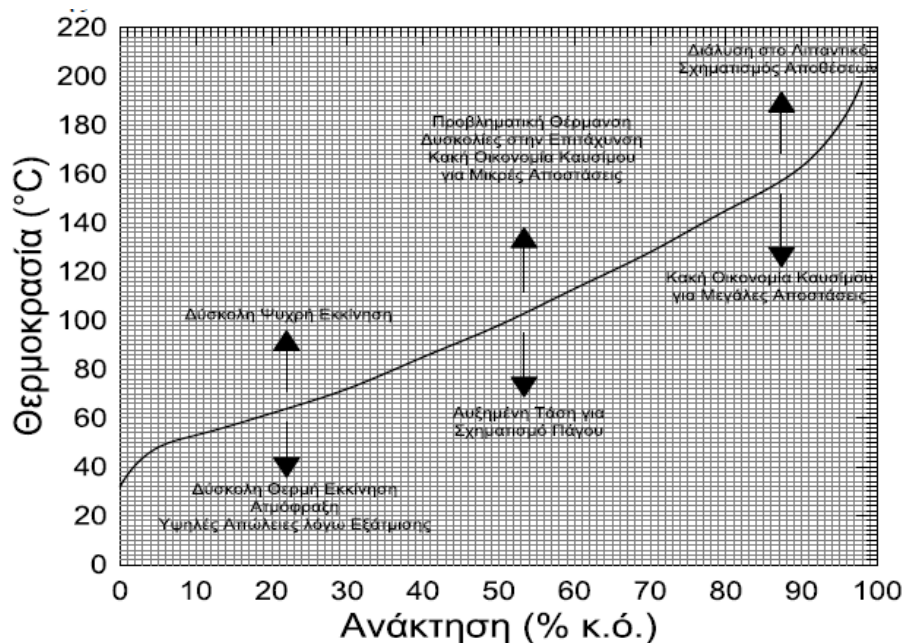
- **Απόσταξη των βενζινών**

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την απόσταξη των βενζινών είναι η EN ISO 3405 (αντίστοιχη ASTM D-86), όπου αποστάζουν 100 ml δείγματος υπό ελεγχόμενες συνθήκες θέρμανσης. Με τη μέθοδο αυτή, μελετάται η κλασμάτωση που επιτυγχάνεται σε μία θεωρητική βαθμίδα 100 ml, όταν αυτό θερμαίνεται στις συνθήκες που αναγράφει η μέθοδος. Σημειώνονται οι θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά καυσίμου και από τα δεδομένα κατασκευάζεται η καμπύλη απόσταξης, η οποία δίνει στοιχεία για τη συμπεριφορά του καυσίμου.

Οι καμπύλες απόσταξης δεν είναι πάντα ίδιες, καθώς το σχήμα της καμπύλης εξαρτάται από τη σύσταση της βενζίνης. Η καμπύλη αυτή μπορεί να μην είναι ομαλή, δηλαδή υπάρχει πιθανότητα να περιέχει μεγάλο ποσοστό συστατικών τα οποία αποστάζουν σε μία στενή περιοχή ή να εμφανίζει μία απότομη αύξηση στο μέσο της εάν περιέχει σε μεγάλο βαθμό συστατικά με χαμηλή και υψηλή πτητικότητα. Οι βενζίνες με μη τυπικές καμπύλες απόσταξης μπορεί να διαφέρουν σημαντικά στη συμπεριφορά κατά την οδήγηση από αυτές με τυπική καμπύλη απόσταξης.

Η μετωπική πτητικότητα, δηλαδή τα συστατικά που έχουν σημεία βρασμού μέχρι τους 70°C, επηρεάζει την ευκολία εκκίνησης του κινητήρα, καθώς και τυχόν προβλήματα ατμόφραξης σε θερμές κλιματολογικές συνθήκες. Η πτητικότητα μέσου κλάσματος επηρεάζει τη συμπεριφορά του κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες, το χρόνο θέρμανσης του κινητήρα καθώς και την τάση για σχηματισμό πάγου στον εξαεριωτή σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλής υγρασίας. Τέλος, η πτητικότητα ουράς περιλαμβάνει τα συστατικά που έχουν υψηλά σημεία βρασμού και επηρεάζουν την οικονομία του καυσίμου όταν ο κινητήρας έχει θερμανθεί. Μερικά από αυτά τα συστατικά ενδέχεται να περάσουν στην ελαιολεκάνη μέσω των ελατηρίων και να αλλάξουν προς το χειρότερο τις ιδιότητες του

λιπαντικού. Επίσης κάποια από αυτά τα συστατικά μπορεί να αποθεθούν στο θάλαμο καύσης, εξαιτίας της μη πλήρους καύσης τους.



Εικόνα 1 Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης

Από την καμπύλη απόσταξης υπολογίζεται και ο δείκτης οδηγισιμότητας σύμφωνα με τη σχέση:

$$DI = 1,5 * T10 + 3 * T50 + T90$$

Με τα σημεία της καμπύλης απόσταξης συνήθως σε °F.

- **Τάση ατμών**

Όπως προαναφέρθηκε η βενζίνη δεν είναι καθαρή ένωση αλλά μίγμα, συνεπώς η τάση ατμών δε μπορεί να προσδιοριστεί με τον ίδιο τρόπο που προσδιορίζεται στις καθαρές ενώσεις. Ο κλασικός τρόπος μέτρησης της τάσης ατμών είναι κατά Reid (RVP) και χρησιμοποιείται η μέθοδος ASTM D-323. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ο λόγος ατμών/υγρού είναι 4:1 και η θερμοκρασία 37,8°C. Εναλλακτική μέθοδο προσδιορισμού της τάσης ατμών αποτελεί η EN 13016-1 (ASTM D-2551), η οποία χρησιμοποιεί πολύ μικρή ποσότητα καυσίμου και τα αποτελέσματα της μεθόδου μπορούν να μετατραπούν σε RVP, ενώ δίνεται και η δυνατότητα υπολογισμού από χρωματογραφικά δεδομένα του καυσίμου.

Η τάση ατμών σχετίζεται άμεσα με τη μετωπική πτητικότητα και με προβλήματα ατμόφραξης και εκπομπής υδρογονανθράκων. Μέσω της τάσης ατμών και της καμπύλης απόσταξης μπορούμε να προσδιορίσουμε το Δείκτη Ατμόφραξης σύμφωνα με το πρότυπο EN 228:

$$VLI = 10 * RVP + 7 * E70$$

- **Λόγος ατμών-υγρού**

Η ιδιότητα αυτή των βενζινών υποδεικνύει τον όγκο της βενζίνης που εξατμίζεται από συγκεκριμένη ποσότητα υγρού σε ατμοσφαιρική πίεση και σε καθορισμένη θερμοκρασία. Χρησιμοποιείται η μέθοδος ASTM-D2533.

Η τάση ατμών και ο λόγος ατμών υγρού σχετίζονται με το πρόβλημα της ατμόφραξης του κινητήρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Γι' αυτό το λόγο είναι σημαντικό να βρίσκονται εντός των ορίων που επιβάλλονται από τη νομοθεσία και σε συνάρτηση με τις κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής.

3. Πυκνότητα

Η πυκνότητα ενός καυσίμου είναι ο λόγος της μάζας του καυσίμου ως προς τον αντίστοιχο όγκο του. Μετρείται στους 15°C, σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3675 (ASTM D-1298), Η τιμή της κυμαίνεται μεταξύ 0,72-0,78 g/ml στις περισσότερες βενζίνες, καθώς εξαρτάται από το είδος των συστατικών που αποτελούν τη βενζίνη. Η πυκνότητα των επιμέρους υδρογονανθράκων που βρίσκονται στη βενζίνη, με δεδομένο τον ίδιο αριθμό υδρογονανθράκων στο μόριο, μεταβάλλεται με τον ακόλουθο τρόπο:

παραφίνες<ολεφίνες<ναφθένια<αρωματικά

Αποτελεί σημαντική ιδιότητα των βενζινών διότι καθορίζει την ποσότητα του καυσίμου που θα εισέλθει κάθε φορά στο θάλαμο καύσης.

Κατά αντίστοιχο τρόπο με την πυκνότητα ορίζεται το ειδικό βάρος των βενζινών ως ο λόγος πυκνότητας του δείγματος ως προς την πυκνότητα του νερού στην ίδια θερμοκρασία.

4. Ιξώδες

Το ιξώδες των βενζινών κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 0,6 cSt σε συνήθη θερμοκρασία, ωστόσο δεν αποτελεί προδιαγραφή σύμφωνα με το πρότυπο EN 228. Επηρεάζει τη ροή μέσω των μετρητικών διαφραγμάτων, διότι επηρεάζει την τιμή του αριθμού Reynolds. Όταν ο αριθμός Reynolds βρίσκεται πάνω από μία συγκεκριμένη τιμή, όπως και συμβαίνει στις περισσότερες περιπτώσεις, η λειτουργία του κινητήρα δεν παρουσιάζει προβλήματα για τις συνήθεις τιμές διακύμανσης του ιξώδους. Στην περίπτωση όμως που αυξηθεί υπερβολικά η τιμή του ιξώδους, η ροή παύει να είναι τυρβώδης και δημιουργείται φτωχό μίγμα αφού το υψηλό ιξώδες δεν επιτρέπει την ροή της απαραίτητης ποσότητας καυσίμου.

Το ιξώδες, συγκεκριμένα το κινηματικό, μετριέται σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3104 (ASTM D-445).

5. Σύσταση

Ο όρος σύσταση αναφέρεται κυρίως στην περιεκτικότητα της βενζίνης σε συστατικά τα οποία πρέπει να βρίσκονται κάτω από συγκεκριμένα όρια είτε για περιβαλλοντικούς είτε για άλλους λόγους. Μέσω της περιεκτικότητας της βενζίνης στις κατηγορίες υδρογονανθράκων μπορεί να γίνει μία εκτίμηση της τάσης της για το σχηματισμό κομμωδών ουσιών και αποθέσεων. Η απλούστερη μέθοδος για τον προσδιορισμό των διάφορων κατηγοριών υδρογονανθράκων είναι η ASTM D-1319 (EN 15553), όπου ο διαχωρισμός γίνεται σε τριχοειδή στήλη πληρωμένη με silica, με διαλύτη έκλουσης την ισοπροπυλική αλκοόλη. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή δε δίνει ακριβή αποτελέσματα διότι οι διολεφίνες, τα αρωματικά με ολεφινική διακλάδωση, οι θειούχες και οι αζωτούχες ενώσεις εμφανίζονται στο κλάσμα των αρωματικών. Γι' αυτό το λόγο και για καλύτερο διαχωρισμό των διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων χρησιμοποιούνται τεχνικές χρωματογραφίας, οι οποίες μπορούν να διαχωρίσουν πλήρως τη βενζίνη στα συστατικά της. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας της βενζίνης στις διάφορες κατηγορίες υδρογονανθράκων, με ιδιαίτερη ακρίβεια στον προσδιορισμό των κατηγοριών υδρογονανθράκων C4-C11 είναι η EN 14517.

Οι προδιαγραφές για το βενζόλιο, του οποίου η περιεκτικότητα πρέπει να βρίσκεται κάτω από ένα συγκεκριμένο χαμηλό όριο εξαιτίας της τοξικότητάς αναφέρουν μέγιστη περιεκτικότητα 1% κ.ό.. Επιπλέον, το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 θέτει μέγιστο όριο περιεκτικότητας σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες 35% κ.ό. και περιεκτικότητα σε ολεφινικούς υδρογονάνθρακες 18% κ.ό..

6. Περιεκτικότητα σε θείο

Η παρουσία του θείου στη βενζίνη είναι ανεπιθύμητη για περιβαλλοντικούς σκοπούς αλλά και εξαιτίας των αποθέσεων που δημιουργεί στο θάλαμο καύσης. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο είναι 10 ppm. Εμφανίζεται στη μορφή μερκαπτανών, σουλφιδίων, δισουλφιδίων και θειοφαινίων. Οι μερκαπτάνες, οι οποίες είναι δύσσομες και διαβρωτικές, απομακρύνονται συνήθως με διεργασίες γλύκανσης. Για να τηρηθούν οι προδιαγραφές και να επιτευχθεί η πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, όλα τα κλάσματα που χρησιμοποιεί το διυλιστήριο για την παραγωγή της βενζίνης υποβάλλονται σε έντονη αποθείωση.

7. Κομμιώδεις ουσίες

Οι κομμιώδεις ουσίες δίνουν μία ένδειξη για την τάση που εμφανίζει το καύσιμο για σχηματισμό των αποθέσεων στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα και στις βαλβίδες. Παράγονται από την οξείδωση και τον πολυμερισμό των ολεφινών και των διολεφινών και συνήθως δε διαλύονται στο καύσιμο. Το σύνολο του υπολείμματος πριν την εκχύλιση με επτάνιο αποτελεί μία ένδειξη των μη πτητικών συστατικών της βενζίνης.

8. Αριθμός βρωμίου

Ο αριθμός βρωμίου είναι ενδεικτικός της περιεκτικότητας του καυσίμου σε ολεφινικές και διολεφινικές ενώσεις.

9. Περιεκτικότητα σε νερό

Η παρουσία ελεύθερου νερού στη βενζίνη είναι ανεπιθύμητη, επειδή διαβρώνει και φθείρει το σύστημα τροφοδοσίας αλλά και σχηματίζει πάγο στη δικλείδα του εξαερωτή σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η διαλυτότητα του νερού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και μετριέται με τη μέθοδο Karl Fischer.

10. Διάβρωση και σταθερότητα στην οξείδωση

Η σταθερότητα της βενζίνης συνδέεται άμεσα με τη σύσταση της. Η διάβρωση είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε νερό, οξυγονούχα συστατικά, θειούχες ενώσεις και αντιδιαβρωτικά πρόσθετα.

11. Αγωγιμότητα

Η αγωγιμότητα του καυσίμου είναι σημαντική ιδιότητα διότι εκφράζει την τάση που έχει το καύσιμο για φόρτιση από στατικό ηλεκτρισμό, συνεπώς πιθανή εμφάνιση σπινθήρα λόγω ηλεκτρικής εκκένωσης που μπορεί να οδηγήσει σε ανάφλεξη του καυσίμου. Εξαρτάται από τη σύσταση του καυσίμου και από την ύπαρξη σε αυτό οξυγονούχων συστατικών ή επιφανειακά ενεργών προσθέτων.

12. Θερμογόνος δύναμη

Το θερμικό περιεχόμενο είναι μία βασική ιδιότητα ενός καυσίμου. Η θερμογόνος δύναμη αναφέρεται σαν ανώτερη και σαν κατώτερη ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των υδρατμών που παράγονται κατά την καύση. Η διαφορά τους εξαρτάται από την περιεκτικότητά του καυσίμου σε υδρογόνο. Κατά τη χρήση μιας βενζίνης σε ένα κινητήρα οι υδρατμοί των καυσαερίων βρίσκονται σε αέρια κατάσταση, οπότε πρακτικά ενδιαφέρει η κατώτερη θερμογόνος δύναμη. Στην πράξη μετριέται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη με τη μέθοδο ASTM D-240.

13. Επιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση επηρεάζει τη ροή μέσω ακροφυσίων. Καθώς αυξάνεται η επιφανειακή τάση μειώνεται η ροή μάζας και η σχέση αέρα καυσίμου. Επιπλέον, αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση της επιφανειακής τάσης.

Χρωματογραφία

Ο όρος χρωματογραφία αναφέρεται σε κάθε διαδικασία η οποία μπορεί να διαχωρίσει ένα μίγμα στα συστατικά του με βάση το ρυθμό μεταφοράς μάζας των μορίων από την κινητή στην στατική φάση. Στη χρωματογραφία ανήκει ένα πλήθος τεχνικών ανάλυσης και διαχωρισμού. Βασίζονται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής φάσης (υγρής ή αέριας) και μιας στατικής (στερεής ή υγρής). Η αναλυτική χρωματογραφία χρησιμοποιείται για ποιοτικό ή ποσοτικό έλεγχο. (15)

Αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography)

(15) (16) (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26) (27) (28)

Εισαγωγή

Μία από τις πιο διαδεδομένες χρωματογραφικές τεχνικές είναι η αέρια χρωματογραφία η οποία διευκολύνει το διαχωρισμό, την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση μεμονωμένων συστατικών σε εξαιρετικά περίπλοκα μίγματα. Η αέρια χρωματογραφία ξεκίνησε το 1940 με αναλύσεις ελαφρών κλασμάτων του πετρελαίου. Σήμερα αποτελεί μια σημαντική μέθοδο διαχωρισμού με ταχύτητα, ποικιλία πληρωτικών υλικών και απλή οργανολογία. Παρέχει την δυνατότητα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης ως μέθοδος απομόνωσης ενός συστατικού που περιέχεται σε ένα μίγμα (παρασκευαστική χρωματογραφία). Ως τεχνική διαχωρισμού χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό δειγμάτων ή την απομόνωση τελικών προϊόντων μεγάλης αξίας.

Η φυσικοχημική αρχή στην οποία βασίζεται η αέρια χρωματογραφία είναι ο διαχωρισμός του υπό ανάλυση μίγματος μεταξύ μιας κινητής αέριας φάσης και μιας υγρής στατικής φάσης. Αυτό προϋποθέτει το προς ανάλυση μίγμα να βρίσκεται στην αέρια φάση από την αρχή του διαχωρισμού. Τα δείγματα πρέπει να είναι πτητικά ή να καθίστανται πτητικά με άνοδο της θερμοκρασίας χωρίς να παρατηρείται θερμική διάσπαση, κάτι το οποίο αποτελεί μειονέκτημα της μεθόδου. Στα νέα όργανα της αέριας χρωματογραφίας τα δείγματα εισέρχονται μέσω έγχυσης, συνήθως σε ποσότητα 1 μL του διαλύματος που περιέχει το μίγμα συστατικών, οπότε τόσο ο

διαλύτης όσο και τα διαλυμένα σε αυτόν συστατικά αεριοποιούνται. Στη συνέχεια, το φέρον αέριο παρασύρει τα μόρια στη θερμαινόμενη χρωματογραφική στήλη (split/splitless injection). Εναλλακτικά, η εισαγωγή του δείγματος μπορεί να γίνει μέσω απευθείας έγχυσης στη στήλη που ακολουθείται από in situ εξάτμιση.

Η στήλη συνήθως είναι ένας ανοιχτός τριχοειδής σωλήνας με μήκος 1-100 m ο οποίος κατασκευάζεται από ένα αδρανές, θερμικά αγωγικό υλικό, συνήθως τηγμένη πυρίτια (fused silica), το οποίο καλύπτεται εσωτερικά από ένα λεπτό φιλμ πάχους



Εικόνα 2 Αέριος Χρωματογράφος

0,1-5 μm , ενός ακινητοποιημένου θερμοσταθερού υγρού χαμηλής πτητικότητας που συμπεριφέρεται ως η στατική φάση. Η στήλη είναι τοποθετημένη σε ένα θερμοστατούμενο κλίβανο ο οποίος έχει ικανότητα θέρμανσης εύρους έως και 400°C. Ο θερμικός προγραμματισμός επιτρέπει την αλλαγή θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Ένα φέρον αέριο συνήθως το υδρογόνο ή το ήλιο μεταφέρει σε σταθερό και συνεχή ρυθμό τους ατμούς του υπό ανάλυση δείγματος διαμέσου της στήλης. Η κατακράτηση (retention) κάθε συστατικού στη στήλη εξαρτάται κυρίως από την πτητικότητα του. Τα πολύ πτητικά συστατικά, για παράδειγμα τα μόρια του διαλύτη, διαλύονται στο υγρό φιλμ καθώς η αέρια φάση είναι κινητή. Αυτά τα συστατικά μεταναστεύουν μέσω της στήλης και εκλύονται μετά από ένα σύντομο χρονικό διάστημα. Τα συστατικά χαμηλότερης πτητικότητας, αντίθετα, έχουν

μεγαλύτερη τάση προς τη διάλυση, οπότε παραμένουν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στη στήλη. Ο χρόνος παραμονής του κάθε συστατικού στη στήλη (retention time) αυξάνεται καθώς μειώνεται η πτητικότητα του στοιχείου και συχνά οδηγεί σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής για μόρια με διακεκριμένη μορφή, κατά συνέπεια στο διαχωρισμό τους. Δεδομένου ότι οι συνθήκες ανάλυσης θα παραμείνουν σταθερές, ο παρατηρούμενος χρόνος παραμονής ενός συστατικού δε μεταβάλλεται και αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος του συστατικού για τις δεδομένες συνθήκες. Ο χρόνος παραμονής επηρεάζεται από παράγοντες όπως οι ρυθμίσεις του οργάνου, το μήκος και η διάμετρος της στήλης, το πάχος του υγρού στρώματος, το φέρον αέριο, η σύνθεσή του, ρυθμός ροής του, το επιλεγμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Η σύσταση του υγρού φιλμ μπορεί να επηρεάσει όχι μόνο τον απόλυτο χρόνο παραμονής αλλά και τη σειρά έκλουσης των συστατικών. Ως φιλμ μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα υλικά όπως οι πολυαλκυλικές σιλοξάνες, με τις πολυδιμέθυλο σιλοξάνες να είναι η λιγότερο πολική επιλογή. Η αντικατάσταση της αναλογίας των μέθυλο-υποκαταστατών με άλλα πιο πολικά, όπως οι φαινυλο-υποκαταστάτες οδηγεί σε μεγαλύτερη παραμονή των πολικών διαλυτών.

Καθώς τα μόρια εκλούνται από την άκρη της στήλης μπορούν να ανιχνευθούν από μία ποικιλία ανιχνευτών, με τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, FID) και το φασματογράφο μάζας (Mass Spectrometer, MS) να είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι. Κατά τη διάρκεια της FID ανίχνευσης, το αέριο διάλυμα που εκλούεται διέρχεται μέσω φλόγας υδρογόνου όπου οξειδώνεται. Αυτό προκαλεί ιόντα τα οποία παράγουν ένα ανιχνεύσιμο ρεύμα. Έτσι, σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία διαμορφώνεται ένα διάγραμμα με σειρές κορυφών που αντιστοιχούν στα διάφορα συστατικά. Η ολοκλήρωση του εμβαδού των κορυφών επιτρέπει την ποσοτικοποίηση του κάθε συστατικού.

Βασικό μέγεθος είναι ο χρόνος που χρειάζεται ένα συστατικό να διανύσει μια καθορισμένη απόσταση. Το μίγμα κατανέμεται μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης και μετακινείται με ένα ρυθμό που εξαρτάται από την έλξη του κάθε συστατικού στις δύο φάσεις. Στη χρωματογραφία στήλης η ακίνητη φάση περιέχεται σε κυλινδρική στήλη. Η έξοδος της χρωματογραφικής στήλης είναι συνδεδεμένη με

ανιχνευτή που είναι ευαίσθητος μόνο στα συστατικά του μίγματος και όχι στην κινητή φάση.

Πλεονεκτήματα

Βασικό πλεονέκτημα της αέριας χρωματογραφίας είναι η μεγάλη διαχωριστική ικανότητα που συνεπάγεται αποτελεσματικό διαχωρισμό πολύπλοκων μιγμάτων. Η υψηλή ταχύτητα, η μικρή απαιτούμενη ποσότητα δείγματος, η μεγάλη επαναληψιμότητα και η απλή οργανολογία αποτελούν κάποια ακόμα από τα πλεονεκτήματά της. Σε αυτά μπορούν να προστεθούν η δυνατότητα ανάλυσης μέσω σύνθεσης πτητικών παραγώγων (derivatization) της υπό προσδιορισμό ουσίας, σε ορισμένες περιπτώσεις, καθώς και η δυνατότητα σύζευξης με θερμοζυγό ή διάταξη πυρόλυσης για την ταυτοποίηση των εκπεμπόμενων αερίων κατά την θέρμανση ή πυρόλυση των υλικών (TGA-GC-MS και PY-GC-MS).

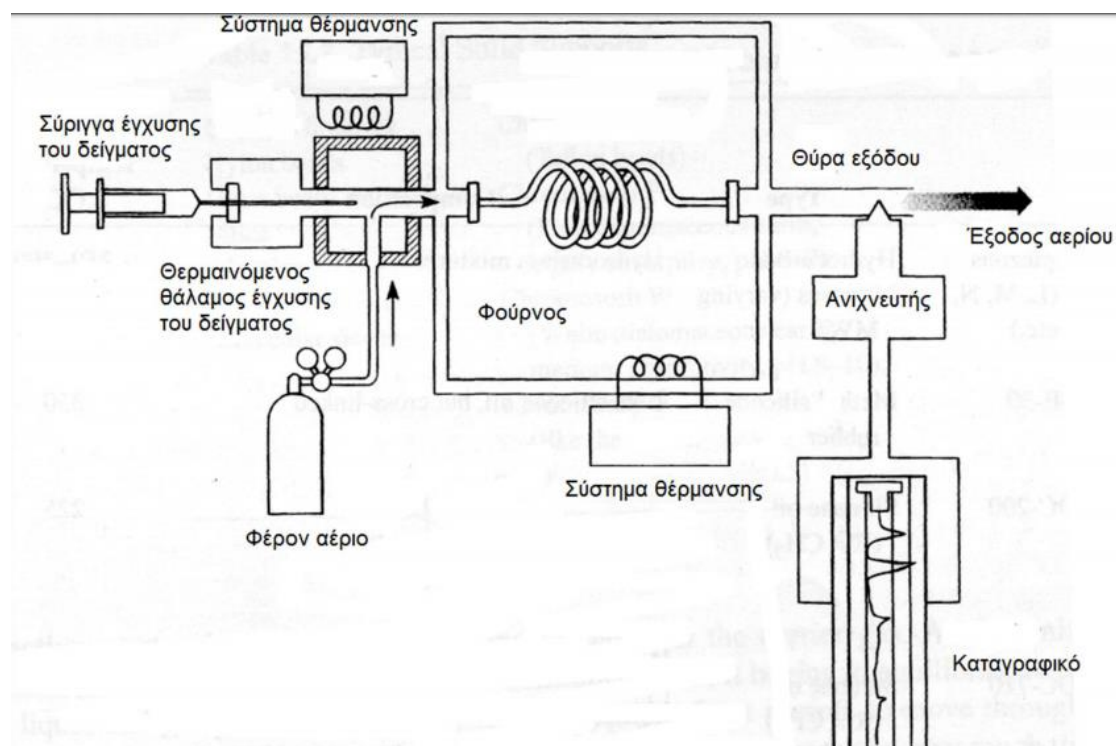
Μειονεκτήματα

Η μέθοδος περιορίζεται από την πτητικότητα των ενώσεων καθώς απαιτούνται σημεία ζέσεως κάτω των 500°C, ενώ η μέγιστη θερμοκρασία των στηλών περιορίζεται περίπου στους 380°C. Επιπλέον, είναι ακατάλληλη για θερμικά ασταθείς ενώσεις και ορισμένα δείγματα μπορεί να απαιτήσουν ειδική προκατεργασία. Στα μειονεκτήματα ανήκει το γεγονός ότι απαιτεί σύζευξη με φασματομετρικές τεχνικές προς επιβεβαίωση της ταυτότητας των χρωματογραφικών κορυφών.

Οργανολογία GC

Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από τα εξής επιμέρους εξαρτήματα:

- Εισαγωγέας δείγματος.
- Θερμοστατούμενος κλίβανος
- Στήλη.
- Ανιχνευτής.
- Καταγραφικό.



Εικόνα 3 Οργανολογία αερίου χρωματογράφου

Φέρον αέριο

Το φέρον αέριο είναι ένα αδρανές αέριο με ροή 1-25 ml/min, ανάλογα με τον τύπο της στήλης. Αποτελεί την κινητή φάση και πρέπει να είναι χημικώς αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του αεριοχρωματογράφου, του πληρωτικού υλικού της στήλης και των διαχωριζόμενων ουσιών. Ως φέροντα αέρια χρησιμοποιούνται κυρίως το ήλιο, το άζωτο και το αργό, ενώ σπανιότερα χρησιμοποιούνται το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Τα στοιχεία αυτά σε κανονικές συνθήκες πίεσης είναι χημικά αδρανή, έτσι οι πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δείγματος και φέροντος αερίου μπορούν να αγνοηθούν.

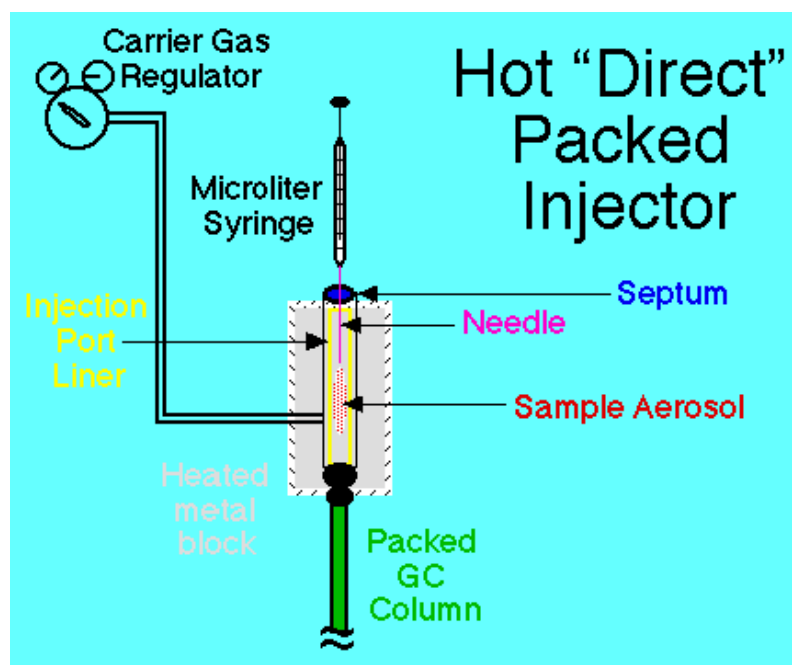
Η επιλογή του φέροντος αερίου γίνεται κυρίως με βάση τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή. Το φέρον αέριο πρέπει να διαφέρει σημαντικά από τις διαχωριζόμενες ουσίες ως προς μία ιδιότητα στην οποία βασίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή. Ειδικότερα, με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο το ήλιο, το οποίο έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μικρή πυκνότητα, ενώ επιτρέπει και μεγάλες ταχύτητες ροής μειώνοντας το χρόνο ανάλυσης. Το υδρογόνο έχει επίσης μικρή πυκνότητα, ωστόσο μειονεκτεί έναντι του ηλίου γιατί είναι εύφλεκτο και δραστικό έναντι οξειδωτικών και ακόρεστων ενώσεων.

Με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας προτιμάται το άζωτο, ενώ με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων απαιτείται άζωτο ή αργό.

Η καθαρότητα του φέροντος αερίου παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάλυση, καθώς ακαθαρσίες και υγρασία ενδέχεται να δημιουργήσουν θόρυβο στον ανιχνευτή. Η ταχύτητα του φέροντος αερίου μπορεί να μετρηθεί με έγχυση ενός αερίου που δεν συγκρατείται από την στήλη. Η ταχύτητα ροής ρυθμίζεται με μανόμετρα πίεσης. Το αέριο πριν την διέλευση του από την στήλη διέρχεται από φίλτρα που περιέχουν ξηραντική ουσία προς απομάκρυνση ιχνών υγρασίας και αναγωγική ουσία για την απομάκρυνση τυχόν ιχνών οξυγόνου. Η πίεση στην κορυφή της στήλης σταθεροποιείται μηχανικά ή ηλεκτρονικά.

Εισαγωγέας δείγματος

Το δείγμα εισάγεται με μικροσύριγγα στην αρχή της στήλης και περνά μέσα από κατάλληλο στόμιο εισαγωγής που φράσσεται με παχύ διάφραγμα από θερμοανθεκτικό ελαστικό (septum). Το septum δρα ως βαλβίδα, επιτρέποντας την είσοδο του δείγματος και αποτρέποντας την έξοδο του φέροντος αερίου και του δείγματος.



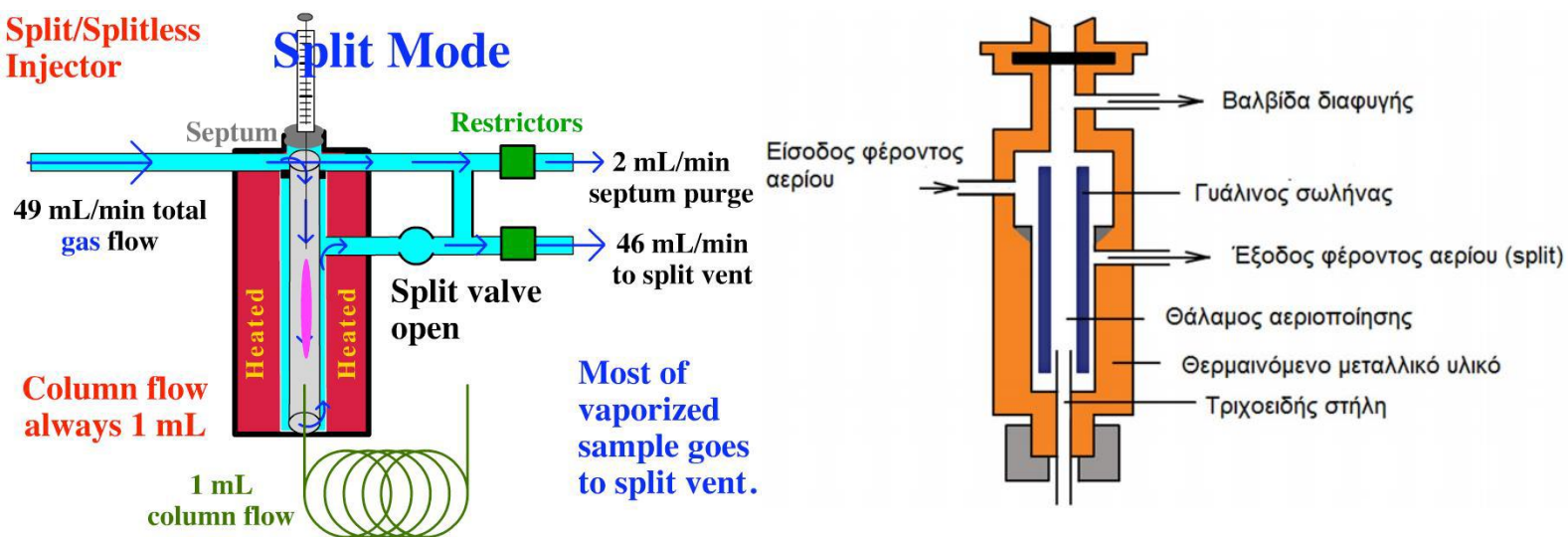
Εικόνα 4 Σύστημα εισαγωγής δείγματος σε GC

Τα αέρια δείγματα συλλέγονται σε αεροθυλάκια και εισάγονται με σύριγγα στην τάξη του ml. Άλλα συστήματα εισαγωγής είναι η θερμική εκρόφηση, η ανάλυση υπερκείμενου χώρου του δείγματος, η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης, οι πυρολυτικές

μονάδες. Στα υγρά δείγματα εισάγεται ποσότητα της τάξεως του 1 μl με αυτόματους δειγματολήπτες. Στα στερεά δείγματα γίνεται εκχύλιση ή διάλυση με κατάλληλους διαλύτες, συνήθως υδρογονάνθρακες και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες. Ο εισαγωγέας διατηρείται συνήθως σε θερμοκρασία υψηλότερη της στήλης, περίπου κατά 50°C υψηλότερη του σημείου ζέσης του λιγότερο πτητικού συστατικού, για την εξασφάλιση της ταχείας και ποσοτικής αεριοποίησης του δείγματος. Ζητούμενο είναι η είσοδος του δείγματος στην στήλη να γίνει ως στενός δακτύλιος (plug) ατμού. Η εισαγωγή του δείγματος πρέπει να γίνεται στο μικρότερο δυνατό χρόνο και με το μικρότερο δυνατό όγκο. Με την άμεση εισαγωγή αποφεύγονται φαινόμενα διάχυσης, ενώ με το μικρό όγκο εισαγωγής αυξάνεται η διαχωριστικότητα του συστήματος. Η βραδεία εισαγωγή οδηγεί σε διεύρυνση κορυφών και κακό διαχωρισμό.

Είσοδος σε τριχοειδείς στήλες (Διαμοιρασμός Ροής)

Στις τριχοειδείς στήλες χρησιμοποιείται διάταξη διαχωρισμού (split/splitless), που απομακρύνει συγκεκριμένο επιλεγμένο κλάσμα από το δείγμα στην ατμόσφαιρα μετά την εισαγωγή του. Το φέρον αέριο χωρίζεται σε δυο ρεύματα, από 1:20 έως 1:500, με το μικρότερο κλάσμα να εισάγεται στην κορυφή της στήλης.



Εικόνα 5 Σύστημα split για εισαγωγή μικρών όγκων δείγματος σε τριχοειδή στήλη (1:49)

Θερμοστατούμενος κλίβανος

Ο ρόλος του θερμοστατούμενου κλιβάνου είναι η θερμοστάτηση της στήλης, σε θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου ζέσεως των συστατικών του μείγματος, της στήλης στην επιθυμητή θερμοκρασία από 40 έως τους 450°C και του ανιχνευτή. Γίνεται ομοιόμορφη κατανομή θερμότητας μέσα στον θερμοστατούμενο κλίβανο με τη λειτουργία ενός ανεμιστήρα. Οι χαμηλές θερμοκρασίες αυξάνουν την διαχωριστικότητα. Ωστόσο αυξάνουν πολύ τον χρόνο έκλουσης των λιγότερο πτητικών συστατικών. Επομένως, καθίσταται αναγκαίος ο θερμοπρογραμματισμός του φούρνου. Η θερμοκρασία του φούρνου αυξάνεται σταδιακά (4-20°C/min). Το αεριοχρωματογραφικό σύστημα αφήνεται για ένα διάστημα στην τελική θερμοκρασία για την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων.

Θερμοπρογραμματισμός αέριας χρωματογραφίας

Εάν η θερμοκρασία είναι σταθερή τότε πραγματοποιείται ισόθερμη αεριοχρωματογραφία. Σε αυτή την περίπτωση, η θερμοκρασία βρίσκεται περίπου στο μέσο σημείο ζέσεως των συστατικών για να επιτευχθεί διαχωρισμός. Ωστόσο, εξαιτίας των πολυάριθμων συστατικών, της ευρείας περιοχής των σημείων ζέσεως και των πολικωτήτων ευρέων περιοχών ο πλήρης διαχωρισμός είναι συχνά δύσκολος και μερικές φορές αδύνατος. Κατά την ισόθερμη αέρια χρωματογραφία, οι κορυφές των πτητικότερων συστατικών αλληλεπικαλύπτονται σε μεγάλο βαθμό, οι κορυφές των λιγότερο πτητικών ουσιών είναι μικρού ύψους, πλατιές και απέχουν πολύ μεταξύ τους, ενώ οι ενώσεις υψηλού σημείου ζέσεως δεν ανιχνεύονται. Για να αρθούν αυτά τα μειονεκτήματα, χρησιμοποιείται θερμοπρογραμματισμός της αέριας χρωματογραφίας. Η θερμοκρασία της στήλης μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της χρωματογράφησης με βάση προκαθορισμένο πρόγραμμα.

Με το θερμοπρογραμματισμό επιτυγχάνεται η άνοδος της θερμοκρασίας ανάλυσης με συγκεκριμένο ρυθμό για μείωση του χρόνου ανάλυσης για τις λιγότερο πτητικές ουσίες. Συνήθως η τελική θερμοκρασία καθορίζεται από την ανάλυση και τα θερμοκρασιακά όρια του πληρωτικού υλικού. Ακολουθεί ένα ισοθερμοκρασιακό στάδιο για την απομάκρυνση διαφόρων προσμίξεων από τη στήλη. Ανάλογα με την προέλευση του οργάνου τα στάδια θερμοπρογραμματισμού μπορούν να είναι από δύο ως πέντε και βοηθούν στον καλύτερο διαχωρισμό, στην ελάττωση του χρόνου

ανάλυσης και τη δημιουργία ενός καλύτερου χρωματογραφήματος με πιο οξείες και ομοιόμορφες κορυφές.

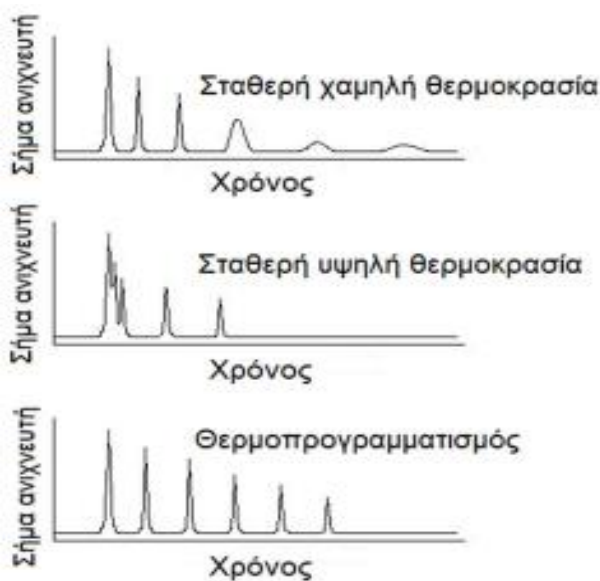
Στα πλεονεκτήματα της αέριας χρωματογραφίας με θερμοπρογραμματισμό ανήκουν οι διακριτές κορυφές για ενώσεις με σημεία ζέσεως σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, η έκλυση σε πολύ μικρότερο χρόνο απ' ότι με την ισόθερμη λειτουργία, οι οξύτερες και πιο ομοιόμορφες κορυφές.

Επίτευξη καλών διαχωρισμών

Για να επιτευχθεί καλός διαχωρισμός του δείγματος, απαιτείται ακαριαία εισαγωγή του δείγματος για να αποφευχθεί η διασπορά ζώνης δείγματος και όσο το δυνατόν μικρότερος όγκος του δείγματος. Τέλος, η θερμοκρασία του χώρου εισαγωγής του δείγματος πρέπει να είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία της στήλης ώστε το δείγμα να εξαερωθεί άμεσα και να συμπαρασύρει το φέρον αέριο τους ατμούς.

Επίδραση της θερμοκρασίας στο διαχωρισμό

Η θερμοκρασία του θερμοστατούμενου κλίβανου και η δυνατότητα θερμοπρογραμματισμού είναι σημαντικοί παράγοντες που έχουν άμεση επίπτωση στο διαχωρισμό. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, μετατοπίζονται οι αεροχρωματογραφικές κορυφές σε χαμηλότερους χρόνους συγκράτησης. Ο θερμοστατούμενος κλίβανος στηλών χρησιμοποιείται για τη θέρμανση και τη θερμοστάτηση της στήλης. Μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της διαχωριστικότητας αλλά και αύξηση του χρόνου ανάλυσης. Έτσι, ο πλήρης διαχωρισμός είναι σχεδόν αδύνατος όταν η στήλη λειτουργεί ισοθερμοκρασιακά, καθώς οι κορυφές από τα πτητικότερα συστατικά εμφανίζονται πολύ κοντά η μία στην άλλη ή αλληλοκαλύπτονται, ενώ οι κορυφές των συστατικών με υψηλό σημείο ζέσεως είναι μικρού ύψους και μεγάλου πλάτους, με αποτέλεσμα μερικές φορές να μην ανιχνεύονται. Αυτά τα μειονεκτήματα αίρονται με τη δυνατότητα θερμοπρογραμματισμού των περισσότερων συσκευών GC σήμερα.



Εικόνα 6 Επίδραση της θερμοκρασίας στο θερμοπρογραμματισμό

Στήλες GC

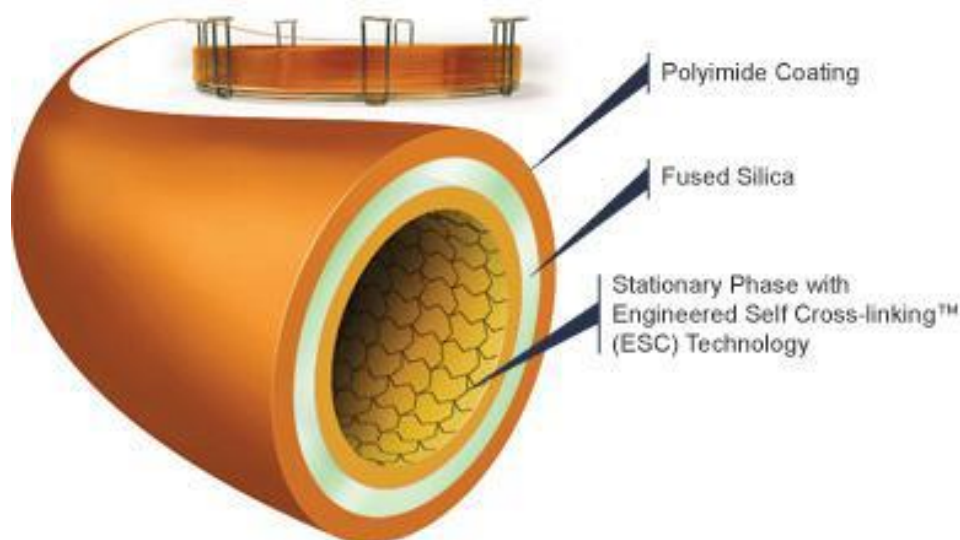
Αποτελούν το κύριο και σπουδαιότερο μέρος του αεριοχρωματογράφου. Σε αυτό το τμήμα γίνεται ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος. Έχουν σχήμα έλικας και πολύ μικρή διάμετρο. Οι στήλες στην αέρια χρωματογραφία είναι δύο ειδών κυρίως, οι πληρωμένες και οι τριχοειδείς.

Οι πληρωμένες έχουν μήκος μέχρι και 20 μέτρα και διάμετρο ως 3/8 της ίντσας. Κατασκευάζονται από χαλκό, χάλυβα ή γυαλί, πληρώνονται (γεμίζονται) ευκολότερα, έχουν μεγάλο χρόνο ζωής και καλύτερη αναπαραγωγιμότητα ποσοτικών αποτελεσμάτων. Συνήθως έχουν μικρό μήκος και μεγάλη εσωτερική διάμετρο. Τα υλικά 30 που συνήθως χρησιμοποιούνται για το πλήρωμα τους είναι το Chromosorb-P, το Teflon για εξαιρετικά πολικές ουσίες κ.ά.

Τριχοειδείς στήλες (Capillary Columns)

Οι τριχοειδείς στήλες, γνωστές και ως στήλες ανοιχτού σωλήνα χρησιμοποιούνται σε ειδικές αναλύσεις και δίνουν τη δυνατότητα χρησιμοποίησης εξαιρετικά μικρού δείγματος. Έχουν πολύ μικρή χωρητικότητα, εσωτερική διάμετρο 0,1-0,35 μm και μήκος 15-100 m. Διαθέτουν περίπου 1000 φορές μεγαλύτερο αριθμό θεωρητικών πλακών από τις πληρωμένες στήλες, παρέχοντας υψηλή διαχωριστικότητα. Συνήθως χρησιμοποιούνται τριχοειδείς στήλες με επικάλυψη τοιχωμάτων (wall coated). Η

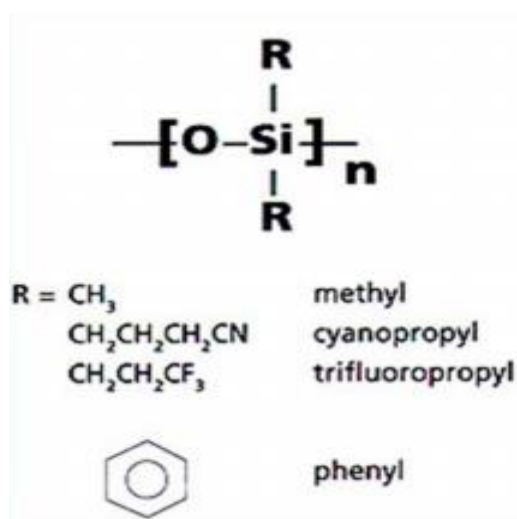
στατική φάση αποτελείται από ένα υμένιο που καλύπτει την εσωτερική επιφάνεια της στήλης. Το υλικό της στήλης είναι τηγμένη πυριτία και η υγρή στατική φάση αποτίθεται στην εσωτερική επιφάνεια ή ενώνεται χημικά με δεσμούς τύπου Si-O-Si-C. Λόγω του μικρού μήκους και διαμέτρου, απαιτούν μικρότερη ποσότητα δείγματος και έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία στους διαχωρισμούς. Συνήθως κατασκευάζονται από γυαλί ή οργανικά πολυμερή, η κατασκευή τους είναι δύσκολη και είναι ακριβότερες. Δεν περιέχουν στερεό υπόστρωμα ενώ η υγρή φάση σχηματίζεται με τη δίοδο αραιού διαλύματος από τη στήλη με μικρή ταχύτητα. Το διάλυμα παραμένει στα τοιχώματα και εξαερώνεται με τη διέλευση φέροντος αερίου, αφήνοντας ένα λεπτό στρώμα υγρής φάσης, πάνω στο οποίο συντελείται ο διαχωρισμός.



Εικόνα 7 Εσωτερική δομή τριχοειδούς στήλης GC

Πληρωτικά υλικά

Τα πληρωτικά υλικά είναι χημικώς αδρανή υλικά, έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια για ταχεία αποκατάσταση της ισορροπίας και ομοιόμορφη κοκκομετρική σύσταση. Ως στερεές στατικές φάσεις χρησιμοποιούνται διάφορα ροφητικά υλικά, όπως η αλούμινα, το πορώδες γυαλί, οι πηκτές πυριτίου και ο γραφίτης. Χρησιμοποιούνται κυρίως για αναλύσεις αερίων ή πολύ πτητικών ενώσεων. Ως υγρές στατικές φάσεις, στην περίπτωση των τριχοειδών στηλών χρησιμοποιούνται οι πολυσιλοξάνες, που έχουν το ρόλο των μη πολικών φάσεων και οι πολυαιθυλενογλυκόλες ως πολικές φάσεις.



Εικόνα 8 Πολυσιλοξάνη

Ανιχνευτές

Με τον ανιχνευτή γίνεται φανερή η παρουσία καθενός από τα συστατικά του δείγματος που εκλούνται στη στήλη. Ο ανιχνευτής καταγράφει τη μεταβολή μιας συγκεκριμένης φυσικής ιδιότητας δίνοντας κάποιο ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της συγκέντρωσης (μοριακό κλάσμα) ή της παροχής μάζας. Ο ιδανικός ανιχνευτής θα πρέπει να έχει χαμηλό όριο ανίχνευσης, γραμμική και ομοιόμορφη απόκριση για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων για όλες τις ουσίες, απλή ρύθμιση, μικρό χρόνο απόκρισης, χαμηλό θόρυβο, μικρό εσωτερικό όγκο και μεγάλη σταθερότητα. Επίσης θα πρέπει να είναι απλός, φθηνός, ανθεκτικός και ασφαλής στη λειτουργία του. Οι ανιχνευτές διακρίνονται σε καθολικούς ή μη εκλεκτικούς και σε εκλεκτικούς. Υπάρχουν διάφορα είδη ανιχνευτών, με του κυριότερους να είναι ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας, Thermal Conductivity Detector, TCD, ο ανιχνευτής φλόγας ιονισμού, Flame Ionization Detector, FID, ο ανιχνευτής αζώτου φωσφόρου, Nitrogen Phosphorus Detector, NPD, ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων, Electron Capture Detector, ο φλογοφωτομετρικός ανιχνευτής, Flame Photometry Detector και τα φασματομέτρα μάζας, Mass Spectrometer.

Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας, FID (Flame Ionization Detector)

Ο πιο διαδεδομένος ανιχνευτής είναι ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας με φλόγα υδρογόνου. Η λειτουργία του βασίζεται στο ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός αερίου λόγω ιονισμού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των φορτισμένων σωματιδίων μέσα σε αυτό. Ο ιονισμός γίνεται με φλόγα, δηλαδή το εκλούόμενο από τη στήλη αέριο περνά από φλόγα υδρογόνου. Η φλόγα βρίσκεται σε κοίλο χώρο, όπου εφαρμόζεται τάση της τάξης των 100 V μεταξύ του ακροφυσίου (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και ενός άλλου ηλεκτροδίου πάνω ή γύρω από αυτό. Εφόσον το αέριο δεν περιέχει καύσιμες ουσίες, μετά την έναυση της φλόγας παρατηρείται ασθενέστατο ηλεκτρικό ρεύμα, λόγω των ιόντων που σχηματίζονται από την καύση του υδρογόνου. Όταν όμως το αέριο περιέχει οργανικές ουσίες παρατηρείται σημαντική αύξηση της έντασης του ρεύματος λόγω των ιόντων που παράγονται, το οποίο ενισχύεται και μετά αποστέλλεται στο καταγραφικό. Ο FID είναι σχετικά απλός, αποκρίνεται στην παροχή μάζας, χρησιμοποιείται για ποσοτικές αναλύσεις επειδή έχει μεγάλη περιοχή γραμμικής απόκρισης και είναι πολύ ευαίσθητος.

Εφαρμογές αέριας χρωματογραφίας

Η αέρια χρωματογραφία βρίσκει ευρεία χρήση στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, με την προϋπόθεση η χρωματογραφούμενη ουσία να είναι αρκετά πτητική στη θερμοκρασία της στήλης. Χρησιμοποιείται κυρίως για την ανίχνευση, την ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό οργανικών ουσιών σε πολύπλοκα δείγματα, αλλά και για τον προσδιορισμό διαφόρων φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Επιπλέον, εφαρμόζεται στη βιολογική και βιοχημική έρευνα, και χρησιμοποιείται για την ανάλυση πετρελαιοειδών, φυσικών προϊόντων, βιολογικών δειγμάτων, τροφίμων, αιθέριων ελαίων, εντομοκτόνων, στεροειδών ορμονών, ναρκωτικών, λιπασμάτων, πλαστικών και αλκοολούχων ποτών.

Ποιοτική ανάλυση με αέρια χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ποιοτική ανάλυση και την ταυτοποίηση των συστατικών αγνώστων ενώσεων, για την καθαρότητα οργανικών ενώσεων και για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας διαφόρων τεχνικών διαχωρισμού. Η ταυτοποίηση αυτή μπορεί να γίνει με βάση:

- Τον χρόνο συγκράτησης t_R ή το διορθωμένο χρόνο συγκράτησης $t_{R'}$. Ο **χρόνος συγκράτησης** είναι ο χρόνος από τη στιγμή της εισαγωγής του συστατικού στη στήλη ως τη στιγμή που εμφανίζεται το μέγιστο στην καμπύλη έκλουσης. Αν είναι γνωστή η ταυτότητα των συστατικών μπορεί να γίνει αναγνώριση με βάση το χρόνο συγκράτησης.
- Τη μέθοδο εμβολιασμού (spiking)
- Τους δείκτες Kovats I, retention indices
- Με συλλογή των εκλουόμενων συστατικών και περαιτέρω ανάλυση με άλλες τεχνικές.

Η ποιοτική ανάλυση με βάση το χρόνο συγκράτησης της ουσίας δεν οδηγεί σε θετική ταυτοποίηση. Χρειάζεται επιβεβαίωση σε περίπτωση θετικής απάντησης με φασματοσκοπικά δεδομένα. Σε περίπτωση που δεν βρεθεί η χρωματογραφική κορυφή στον χρόνο συγκράτησης σημαίνει απουσία της ένωσης από το δείγμα. Κατά την ταυτοποίηση με τη μέθοδο εμβολιασμού (spiking) αφού γίνει ανάλυση του δείγματος με αέρια χρωματογραφία, προστίθεται γνωστή ποσότητα του συστατικού που ενδιαφέρει και πραγματοποιείται νέα ανάλυση. Η κορυφή που παρουσιάζει αύξηση μετά τον εμβολιασμό αντιστοιχεί στην ουσία.

Δείκτες Kovats

Για την ταυτοποίηση ουσιών χρησιμοποιούνται οι δείκτες Kovats, οι οποίοι εκφράζουν τη σχετική συγκράτηση της ουσίας ως προς τα κανονικά αλκάνια. Οι δείκτες Kovats προκύπτουν από το χρωματογράφημα της ουσίας μαζί με δυο κανονικά αλκάνια με n και $n+1$ άτομα άνθρακα. Το αλκάνιο με n άνθρακες έχει μικρότερο χρόνο συγκράτησης, t_R , από την ουσία και το αλκάνιο με $n+1$ άτομα άνθρακα έχει μεγαλύτερο χρόνο συγκράτησης από την ουσία.

Ο δείκτης Kovats προσδιορίζεται με βάση την εξίσωση:

$$I_x = 100 * n + 100 \frac{\log t'_{R(x)} - \log t'_{R(n)}}{\log t'_{R(n+1)} - \log t'_{R(n)}}$$

Όπου:

- $t_{R(n)}$ και $t_{R(n+1)}$ είναι οι διορθωμένοι χρόνοι συγκράτησης δύο κανονικών αλκανίων με n και $n+1$ άτομα άνθρακα αντίστοιχα.
- $t_{R(x)}$ ο διορθωμένος χρόνος συγκράτησης του συστατικού x που θέλουμε να ταυτοποιήσουμε.

Οι δείκτες Kovats μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ποιοτική ανάλυση και ταυτοποίηση μιας ένωσης. Αυτό μπορεί να συμβεί εάν γίνει σύγκριση των δεικτών Kovats, I_x , των αγνώστων συστατικών στο χρωματογραφικό σύστημα με βιβλιογραφικά δεδομένα για τα ίδια πληρωτικά υλικά.

Το σύστημα δεικτών Kovats έχει το πλεονέκτημα ότι υπάρχει σχετική βιβλιογραφία, που καλύπτει μεγάλο εύρος ουσιών. Έτσι, με προσδιορισμό των δεικτών Kovats για τα άγνωστα συστατικά στο υπάρχον χρωματογραφικό σύστημα και σύγκρισή τους με βιβλιογραφικά δεδομένα για ίδια πληρωτικά υλικά επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση μεγάλου πλήθους οργανικών ουσιών.

Η ποσοτική ανάλυση γίνεται με σύγκριση του ύψους ή του εμβαδού της κορυφής συστατικών του δείγματος με το ύψος ή με το εμβαδό κορυφών πρότυπων ουσιών.

Ποσοτική ανάλυση στην αέρια χρωματογραφία

Πέραν της δυνατότητας της ποιοτικής ανάλυσης, η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται και ως τεχνική για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων. Ειδικότερα, για την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι, όπως η μέθοδος του εξωτερικού προτύπου, η μέθοδος καμπύλης αναφοράς και η μέθοδος εσωτερικού προτύπου, η οποία εξαλείφει τα σφάλματα λόγω της μεταβολής του εισαγόμενου όγκου και λόγω οργανολογικής αστάθειας. Η ουσία που θα χρησιμοποιηθεί ως εσωτερικό πρότυπο στην αέρια χρωματογραφία πρέπει να πληροί ορισμένα κριτήρια. Συγκεκριμένα, δεν πρέπει να αποτελεί συστατικό του δείγματος, πρέπει να βρίσκεται σε καθαρή μορφή, να είναι αδρανές με τα υπόλοιπα

συστατικά, η χρωματογραφική του κορυφή να διαχωρίζεται επαρκώς από τα άλλα συστατικά του δείγματος και να έχει παρόμοιο χρόνο συγκράτησης με τα υπόλοιπα συστατικά. Στην περίπτωση ύπαρξης σταδίου προκατεργασίας, για παράδειγμα εκχύλιση, το εσωτερικό πρότυπο πρέπει να παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με τα συστατικά που αναλύονται. Η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου που θα προστεθεί στα πρότυπα και στα άγνωστα δείγματα να οδηγεί σε παρόμοιο σήμα με τα αναμενόμενα άγνωστα δείγματα.

Εναλλακτικά, αυτό μπορεί να γίνει μέσω του συντελεστή απόκρισης, δηλαδή της συσχέτισης του σήματος με την ποσότητα ουσίας, που συνήθως είναι διαφορετικός για κάθε ουσία. Επομένως, για τον ποσοτικό προσδιορισμό μιας ουσίας απαιτείται η γνώση του συντελεστή μοριακής απόκρισης του ανιχνευτή:

$$R: \frac{\text{Εμβαδόν}}{\text{mol}}$$

Η ποσότητα της ουσίας που εκλούεται δίνοντας κορυφή με εμβαδόν A υπολογίζεται απλά, ως εξής:

$$Q = \frac{A}{R} \text{ (mol)}$$

Όταν το χρωματογράφημα αντιπροσωπεύει όλα τα συστατικά του δείγματος, ισχύει:

$$\% \text{mol συστατικού } x = \frac{A_x/R_x}{\sum A_i/R_i} * 100$$

Φασματομετρία μάζας (MS)

(15) (16) (17) (18) (22) (23) (27) (28) (29) (30)

Εισαγωγή

Το 1912 ο J. J. Thomson κατασκευάζει το πρώτο φασματογράφο μάζας και λαμβάνονται τα φάσματα των O_2 , N_2 , CO , CO_2 και $COCl_2$. Το πρώτο εμπορικά διαθέσιμο φασματόμετρο μάζας κατασκευάστηκε το 1948, έχοντας πηγή ιονισμού τύπου EI (electron impact), ένα ιδιαίτερα περιορισμένο εύρος μάζας (300 Da) και έντονα περιορισμένη διακριτική ικανότητα. Στη συνέχεια, η ανάπτυξη των οργάνων οδήγησε σε μία πιο διαδεδομένη χρήση αυτής της τεχνικής, ως εργαλείο χαρακτηρισμού των οργανικών μορίων, ακόμα και σε δείγματα που υπήρχαν σε ίχνη. Ένας τυπικός φασματογράφος μάζας αποτελείται από τα παρακάτω βασικά τμήματα:

- Τον υποδοχέα απ' όπου εισάγεται το δείγμα
- Την πηγή ιονισμού που παράγει τα ιόντα από τα μόρια
- Ένα αναλυτή μάζας που διαχωρίζει τα ιόντα βάσει του λόγου της μάζας m προς το φορτίο τους z (m/z)
- Ένα ανιχνευτή που ανιχνεύει τα ιόντα
- Ένα επεξεργαστή δεδομένων για την ποσοτικοποίηση και τη μετάφραση του ρεύματος που προκαλείται από τα ιόντα
- Μία αντλία κενού ή μία σειρά αντλιών που εξασφαλίζει τη διατήρηση των ιόντων λόγω της αποφυγής των συγκρούσεων μεταξύ τους.

Οι πληροφορίες που δίνει ο φασματογράφος μάζας δεν περιορίζονται μόνο στο λόγο m/z των ιονισμένων σωματιδίων αλλά περιλαμβάνουν και το λόγο m/z των ισοτόπων (isotops) ή των θραυσμάτων των ιόντων που προήλθαν από τον ιονισμό. Αυτές οι μετρήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χαρακτηριστικά δακτυλικά αποτυπώματα για να επαληθεύσουν την παρουσία των συστατικών ή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εξαχθεί η δομή αγνώστων μορίων (novel molecules).

Αρχή μεθόδου

Η μοριακή φασματομετρία μάζας ή εν συντομία φασματομετρία μάζας (MS) είναι μία μέθοδος που περιλαμβάνει την παραγωγή ιόντων (κύρια θετικών) σε αέρια φάση από τα μόρια ενός δείγματος, στη συνέχεια το διαχωρισμό τους σύμφωνα με το λόγο της μάζας m προς το φορτίο τους z (m/z) και τέλος την ανίχνευση των ιόντων αυτών. Από τη μέτρηση της μάζας του ιονιζόμενου μορίου που ταυτοποιούνται, προκύπτουν βασικά συμπεράσματα ως προς τη δομή της ένωσης που αναλύεται. Η όλη διαδικασία γίνεται σε πολύ χαμηλή πίεση, περίπου 1 nanobar, ώστε να αποφεύγονται οι συγκρούσεις και αντιδράσεις μεταξύ των ιόντων.

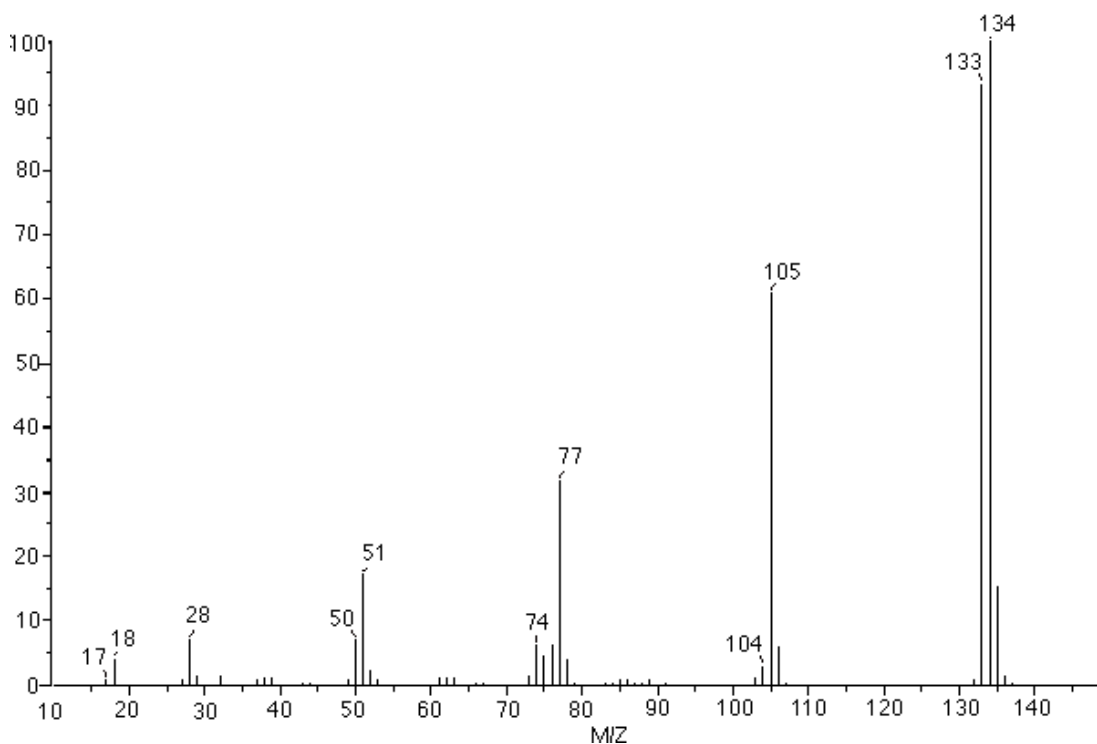
Η φασματομετρία μάζας (mass spectrometry) είναι μια από τις σημαντικότερες μεθόδους προσδιορισμού δομής και μοριακού βάρους των οργανικών ενώσεων. Τα νεότερα μηχανήματα φασματομετρίας μάζας έχουν νέα συστήματα κενού, ποικίλες τεχνικές ιονισμού, μεγάλη διαχωριστική χρωματογραφική ικανότητα, αναλυτές απλής και διπλής εστίασης, θραυσματοποίηση και υψηλής ποιότητας διαχωρισμό μοριακών θραυσμάτων και ποικιλία ανιχνευτών. Η καταγραφή του φάσματος γίνεται με εξαιρετική ακρίβεια, επιδέχεται διορθώσεις και με τεράστιες βάσεις δεδομένων φασμάτων συστατικών μπορεί κανείς να έχει τη σύγκριση της αναζητούμενης δομής των οργανικών ενώσεων που αναλύει.

Η νέα τεχνολογία της συζευμένης φασματομετρίας μαζών ή δίδυμης φασματομετρίας (tandem LC MS-MS) με τετραπολικό αναλυτή μαζών (TSQ, Triple Stage Quadrupole) έχει βελτιώσει σημαντικά την ανάλυση θραυσμάτων πολικών ενώσεων. Η μέθοδος αυτή διαφέρει από τις φασματομετρικές μεθόδους, όπως UV, NMR, IR κ.λπ., διότι δε μετρούνται οι ενεργειακές διαφορές που απαιτούνται για τις μεταπτώσεις μεταξύ των ενεργειακών στιβάδων των μορίων, αλλά οι χημικές αντιδράσεις διάσπασης των παραγόμενων μοριακών ιόντων.

Βασικές έννοιες στα μοριακά φάσματα μάζας

Μοριακό ιόν ή μητρική κορυφή

Με μία δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας 9-15 eV το κύριο ιόν που παράγεται από την απώλεια ενός ηλεκτρονίου του μορίου μιας ένωσης είναι το μοριακό ιόν και συμβολίζεται με M^+ . Το μοριακό ιόν δίνει ένα πολύ απλό φάσμα μάζας, που αποτελείται μόνο από τη μητρική κορυφή, η οποία δίνει το ακριβές μοριακό βάρος της ένωσης. Ως το μοριακό ιόν M^+ ορίζεται αυτό που αποτελείται από τα πιο διαδεδομένα ισότοπα των στοιχείων που απαρτίζουν την ένωση. Με βάση αυτό τα άλλα μοριακά ιόντα, που αποτελούνται από τα πιο βαριά ισότοπα, συμβολίζονται ως $(M+1)^+$, $(M+2)^+$ κ.λπ. Συνήθως τα ισότοπα που βρίσκονται σε μεγαλύτερη αναλογία σε μια ένωση έχουν τη μικρότερη μάζα.



Εικόνα 9 Φάσμα μάζας MS

Βασικό ιόν ή βασική κορυφή

Με μια δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας 70 eV, που χρησιμοποιείται συνήθως σε πηγές ιονισμού με δέσμη ηλεκτρονίων, το αρχικό μοριακό ιόν διασπάται σε πολλά θραύσματα και η μητρική κορυφή εμφανίζεται συχνά πολύ ασθενής ή καθόλου. Η μεγαλύτερη κορυφή που παρατηρείται στο φάσμα ονομάζεται βασική κορυφή και αντιστοιχεί στο βασικό ιόν που περιέχεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στο μίγμα ιόντων που παράγονται κατά τον ιονισμό. Συνήθως οι εντάσεις των κορυφών του φάσματος μάζας εκφράζονται ως ποσοστό επί τοις % της βασικής κορυφής.

Κορυφές θραυσμάτων

Το παραγόμενο αρχικά μοριακό ιόν έχει σημαντική περίσσεια ενέργειας που διασπείρεται και προκαλεί διασπάσεις με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ή περισσότερων θραυσμάτων. Ένα από τα θραύσματα συγκρατεί το φορτίο, ενώ τα υπόλοιπα μπορεί να είναι είτε σταθερά μόρια είτε ρίζες. Η σχετική συγκέντρωση των παραγόμενων θραυσμάτων έχει σχέση με την ισχύ και τη χημική φύση των δεσμών που συγκρατούν το θραύσμα με το υπόλοιπο μόριο. Ανάλογα με το είδος της πηγής ιονισμού (ισχυρή ή ασθενής) λαμβάνονται διαφορετικά φάσματα μάζας της ίδιας ουσίας.

Τα σύγχρονα φασματομέτρα μάζας έχουν τη δυνατότητα για την παρακολούθηση του συνόλου των ιόντων στη διάρκεια μιας σάρωσης (scan) που διαρκεί μερικά msec. καθώς και την παρακολούθηση ενός ή περισσότερων ιόντων.

Μοριακά φάσματα μάζας

Τα μοριακά φάσματα μάζας είναι η γραφική απεικόνιση των ιόντων, μοριακών ιόντων ή θραυσμάτων μορίων, που προέρχονται από μία ένωση και περιγράφει το σχετικό ποσοστό του κάθε ιόντος σε συνάρτηση με το λόγο της μάζας προς το φορτίο του (m/z) σε atomic mass units (amu) ή Dalton (Da).

Η γραφική απεικόνιση των κορυφών των μαζών (mass peaks) δημιουργεί το φάσμα μάζας. Η θέση τους εκφράζει το λόγο της μάζας προς το φορτίο ενός ιόντος, ενώ το ύψος τους (ένταση), το σχετικό ποσοστό του ιόντος στο σύνολο των ιόντων που παράγονται κατά τον ιονισμό.

Ερμηνεία φασμάτων μάζας

Ταυτοποίηση αγνώστων ενώσεων (ποιοτική ανάλυση)

Το φάσμα μάζας αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα μιας ένωσης, διότι δύο διαφορετικά μόρια δεν είναι δυνατό να διασπασθούν και ιονισθούν από μία δέσμη ηλεκτρονίων με τον ίδιο τρόπο. Ως επί το πλείστο, ο μηχανισμός διάσπασης ενός μορίου μπορεί να προκαθορισθεί έτσι ώστε από τα διαγράμματα θραύσης που προκύπτουν, να μπορεί να ταυτοποιηθεί η αρχική ένωση. Ακολουθείται η εξής διαδικασία για την ταυτοποίηση μιας άγνωστης ένωσης:

Στην αρχή επιχειρείται από το φάσμα μάζας της ένωσης να βρεθεί ο μοριακός τύπος της. Αυτό επιτυγχάνεται:

1. Από την ταυτοποίηση του μοριακού ιόντος, με βάση την οποία μπορεί να προσδιορισθεί το μοριακό βάρος της με ακρίβεια που εξαρτάται από τη διαχωριστική ικανότητα του οργάνου μας.
2. Από την ερμηνεία του φάσματος θραυσμάτων όπου αναζητούνται χαρακτηριστικά θραύσματα. Ομόλογες σειρές οργανικών μορίων, π.χ. κορεσμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, αλδεΐδες, εστέρες, κετόνες, αλκοόλες κ.λπ. δίνουν χαρακτηριστικά διαγράμματα θραύσης, λόγω των συγκεκριμένων μηχανισμών διάσπασης των δεσμών τους.
3. Με τη βοήθεια του ισοτοπικού φαινομένου, δηλαδή της κατανομής των φυσικών ισοτόπων μιας ένωσης, επιτυγχάνεται μια προσέγγιση στο μοριακό της τύπο.

Μόρια που περιέχουν βαριά ισότοπα, θα εμφανίσουν κορυφές σε μία ή περισσότερες μονάδες (m/z) μεγαλύτερες από αυτές που εμφανίζει το κανονικό ισότοπο ($M+1$, $M+2$).

Επειδή οι σχετικές συγκεντρώσεις των βαρών ισοτόπων είναι προκαθορισμένες για κάθε στοιχείο, μπορεί κανείς από τα σχετικά ύψη των κορυφών $M+1$ και $M+2$ ως προς τη μητρική κορυφή M , να επιλέξει τον πιθανότερο τύπο, αν είναι γνωστό μόνο το ονομαστικό μοριακό βάρος.

Με διάφορους εμπειρικούς κανόνες, όπως με τον κανόνα του δακτυλίου ή τον κανόνα του αζώτου προκύπτουν και άλλες πληροφορίες για τη φύση της ένωσης που εξετάζεται, όπως ο αριθμός των ακόρεστων θέσεων ή ο αριθμός των ατόμων αζώτου σε ένα μόριο. Ο βαθμός δυσκολίας της ταυτοποίησης ενός μορίου αυξάνει με το μοριακό του βάρος και με τις συνθήκες έντονου ιονισμού (μεγάλος αριθμός θραυσμάτων).

Τα σύγχρονα όργανα είναι εφοδιασμένα με μεγάλες βιβλιοθήκες πρότυπων φασμάτων και υπάρχει μέσω υπολογιστή η δυνατότητα σύγκρισης του αγνώστου φάσματος με τα αντίστοιχα των βιβλιοθηκών μέσω δεικτών ομοιότητας. Με τη χρήση και άλλων φασματοσκοπικών δεδομένων (IR,NMR), της χρωματογραφικής συμπεριφοράς και των σημείων βρασμού και τήξης της ένωσης επιτυγχάνεται τέλος η τελική ταυτοποίηση του αναλυτή.

Ποσοτική ανάλυση

Τα διαγράμματα θραυσμάτων των συστατικών είναι προσθετικά. Έτσι είναι δυνατόν να αναλυθούν μίγματα, αν το φάσμα των συστατικών έχει ληφθεί στις ίδιες συνθήκες. Ο υπολογισμός περιλαμβάνει ένα σύστημα n εξισώσεων με n αγνώστους για ένα μίγμα με n συστατικά και γίνεται με τη βοήθεια ηλεκτρονικών υπολογιστών. Συνήθως, όμως, προηγείται ο διαχωρισμός του μίγματος στα επί μέρους συστατικά του με τη βοήθεια χρωματογραφικών τεχνικών (GC-MS ή LC-MS).

Οργανολογία

Τα βασικότερα μέρη ενός φασματογράφου μάζας είναι:

1. Το σύστημα εισαγωγής.
2. Ο χώρος ιονισμού.
3. Το σύστημα διαχωρισμού.
4. Το σύστημα καταγραφής.

Σύστημα εισαγωγής

Το σχήμα και το είδος εξαρτάται από τη φυσική κατάσταση της ουσίας. Έτσι, ουσίες με χαμηλή τάση ατμών μπορεί να εισαχθούν κατευθείαν στην πηγή ιονισμού χωρίς κίνδυνο πρόωρης εξάτμισης. Ουσίες με χαμηλή τάση ατμών εισάγονται μέσω κάποιου ρεζερβουάρ από το οποίο το δείγμα διοχετεύεται στην πηγή ιονισμού με σταθερό ρυθμό. Σαν σύστημα εισαγωγής μπορεί να θεωρηθεί και ο αέριος ή ο υγρός χρωματογράφος, επομένως έχουμε συνδυασμό αέριου χρωματογράφου φασματογράφου μάζας (GC-MS) και υγρού χρωματογράφου φασματογράφου μάζας (LC-MS).

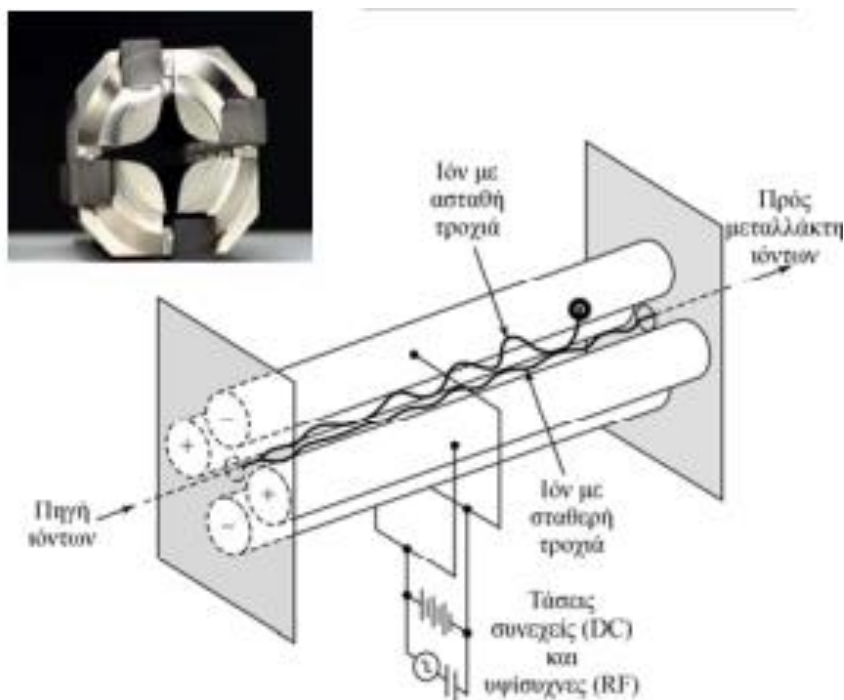
Χώρος ιονισμού

Είναι ο χώρος όπου γίνεται ο ιονισμός των μορίων της προς ανάλυσης ουσίας. Ο πιο διαδεδομένος τρόπος ιονισμού και ο οποίος χρησιμοποιείται στο πείραμά μας είναι με δέσμη ηλεκτρονίων (EI). Στον ιονισμό αυτού του τύπου η ουσία δέχεται μία δέσμη ηλεκτρονίων που έχουν ενέργεια 10 – 100 eV (συνήθως 70 eV). Τα οργανικά μόρια αντιδρούν σε αυτό το βομβαρδισμό προσλαμβάνοντας είτε αποβάλλοντας ηλεκτρόνια σε μία αναλογία 1:100 άρα επικρατούν αποκλειστικά μόνο θετικά ιόντα. Για ορισμένες συνθήκες και για ειδικούς τύπους οργάνων υπάρχει η φασματομετρία μάζας αρνητικών ιόντων. Επειδή η ενέργεια η οποία προσδίδεται στο μόριο είναι μεγαλύτερη από συνήθη τιμή της ενέργειας ιονισμού (8-12 eV) έχουμε ιόντα με μια ενεργειακή περίσσεια, που έχει σαν αποτέλεσμα την θραύση του μορίου σε διάφορα τμήματα φορτισμένα ή αφόρτιστα. Άλλοι τρόποι ιονισμού είναι:

- Ο χημικός ιονισμός (CI).
- Ο ιονισμός πεδίου (FI).
- Ο ιονισμός εκρόφησης πεδίου (FD).
- Ο ιονισμός τόξου (SI).
- Ο ιονισμός με Laser (Lamma, Lima).
- Ο ιονισμός με ιόντα (SIMS).
- Ο ιονισμός με άτομα (FAB).

Το σύστημα διαχωρισμού

Τα κυριότερα συστήματα διαχωρισμού είναι τα συστήματα του μαγνητικού πεδίου, του ηλεκτρικού πεδίου, του χρόνου πτήσεως, το τετραπολικό φίλτρο μαζών, το ιοντικό κύκλοτρο και το ωμεγατρόνιο. Στο σύστημα διαχωρισμού με μαγνητικό πεδίο, τα ιόντα αφού εισέλθουν στο διαχωριστή ακολουθούν μια τροχιά ακτίνας r . Κάθε ιόν με διαφορετικό λόγο m/z ακολουθεί δική του τροχιά. Ανάλογη είναι και η λειτουργία του διαχωριστή ηλεκτρικού πεδίου. Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω διαχωριστών δίνει μεγαλύτερη διαχωριστική ικανότητα. Τα συστήματα διαχωρισμού χρόνου πτήσεως στηρίζονται στη διακοπτόμενη πορεία ιόντων υπό την επίδραση δυναμικού που εφαρμόζεται και διακόπτεται ανά $1\mu s$. Η τεχνική του χρόνου πτήσης χρησιμοποιεί την εξάρτηση της ταχύτητας από την μάζα ενός ιόντος που κινείται σε χώρο απαλλαγμένο ηλεκτρομαγνητικών πεδίων. Το σύστημα του τετράπολου φίλτρου μαζών αποτελεί μία από τις νεότερες μεθόδους διαχωρισμού μαζών, οικονομικότερη από την χρήση του μαγνητικού φίλτρου μαζών με αποτέλεσμα την σημαντικά ευρύτερη χρήση της. Ο διαχωρισμός μαζών επιτυγχάνεται με την υπέρθεση ενός εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου έχοντας συχνότητα στην περιοχή των ραδιοκυμάτων (RF, radiofrequency) σε ένα συνεχές (DC) ηλεκτρικό πεδίο. Το DC-RF πεδίο εφαρμόζεται σε τέσσερις παράλληλες ράβδους. Η λειτουργία του τετράπολου φίλτρου μαζών γίνεται όπως απεικονίζεται στο ακόλουθο σχήμα:



Εικόνα 10 Τετράπολο Φίλτρο Μαζών

Πλεονεκτήματα φασματογράφων μαζών με τετράπολο

Τα φασματόμετρα μάζας με τετράπολο αποτελούν τον πιο αξιόπιστο και διαδεδομένο αναλυτή μαζών. Είναι κατάλληλος για ποσοτική ανάλυση και λειτουργεί ως ανιχνευτής χρωματογραφίας. Διαθέτει μεγάλη ταχύτητα σάρωσης ($>(1000 \text{ m/q}) \text{ s}^{-1}$), είναι φθηνός με μικρό μέγεθος και είναι εύκολος στη χρήση. Οι απαιτήσεις κενού και τάσης λειτουργίας είναι μέτριες (10^{-5} Torr). Τέλος, παρέχει δυνατότητα σύζευξης με πηγές ιονισμού AP.

Μειονεκτήματα φασματογράφων μαζών με τετράπολο

Στα μειονεκτήματα των φασματομέτρων μάζας με τετράπολο ανήκουν η χαμηλή διακριτική ικανότητα, το περιορισμένο εύρος m/q , καθώς και η μειωμένη ευαισθησία.

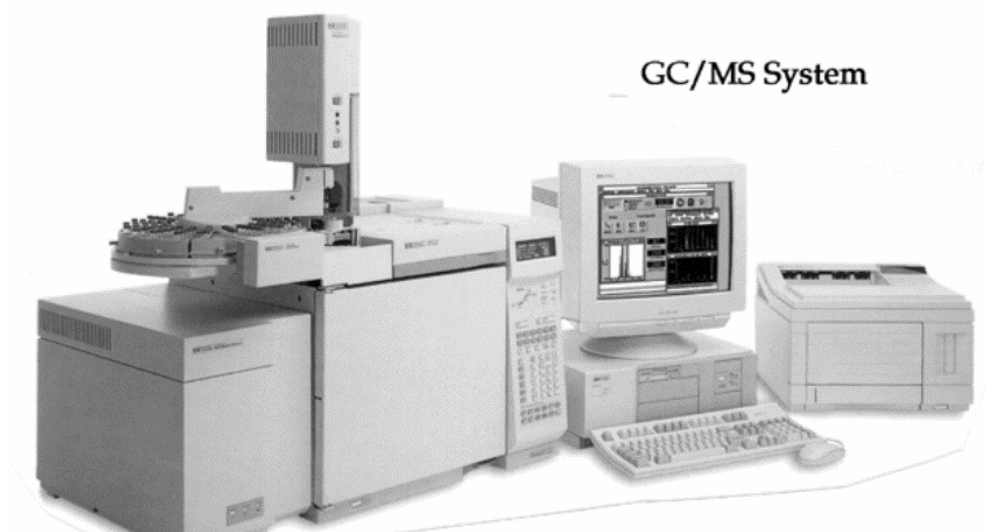
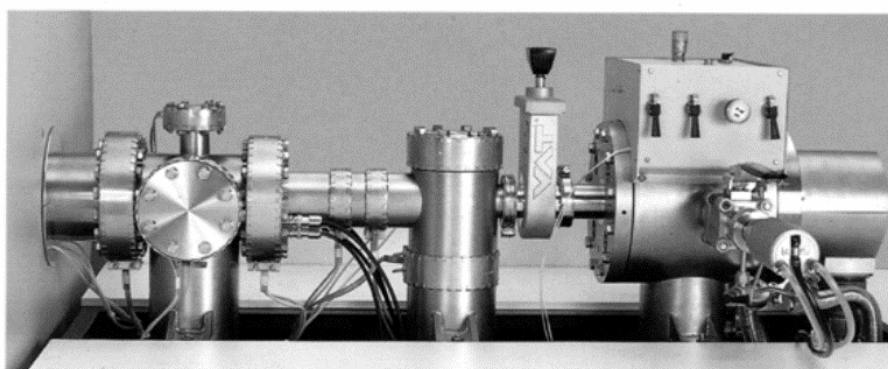
Σύστημα καταγραφής

Ως σύστημα καταγραφής έχει χρησιμοποιηθεί το κύπελλο Faraday, η φωτογραφική πλάκα και ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής, που είναι τα πιο διαδεδομένα συστήματα καταγραφής σήμερα. Στα σύγχρονα όργανα οι μετρήσεις μεταφέρονται στη μνήμη υπολογιστή για αποθήκευση και περαιτέρω επεξεργασία.

GC-MS

(15) (23) (25) (29)

Για την υπερνίκηση των δυσκολιών κατά την ανάλυση πολύπλοκων μειγμάτων η αέρια χρωματογραφία συνδυάζεται με άλλες τεχνικές. Ο συνδυασμός γίνεται είτε με ανάλυση των εκλουσμάτων που συλλέγονται, είτε με απευθείας σύνδεση του αέριου χρωματογράφου με βοηθητική αναλυτική τεχνική. Η ιδέα της χρήσης της κατάλληλης χρωματογραφικής μεθόδου για το διαχωρισμό ουσιών και στη συνέχεια της άμεσης εισαγωγής των διαχωρισμένων αερίων προϊόντων στο φασματογράφο μάζας για ανίχνευση χρησιμοποιήθηκε με μεγάλη επιτυχία στην ποιοτική ανάλυση. Ο συνδυασμός των δύο τεχνικών, της χρωματογραφίας με τη φασματοσκοπία μάζας οδήγησε σε επανάσταση τον τομέα της αναλυτικής χημείας και αποτελεί την καλύτερη μέθοδο ανάλυσης μιγμάτων και δειγμάτων που περιέχουν ίχνη οργανικών ουσιών. Έτσι, ένα σύγχρονο σύστημα GC/MS μπορεί να προγραμματιστεί ώστε να αναλύει



Εικόνα 11 Φασματογράφος μαζών. Το σύστημα ανάλυσης ιόντων. Φασματοσκοπία με αέριο χρωματογράφο και αυτόματη δειγματοληψία πολλών δειγμάτων (Από το εργαστήριο Φασματομετρίας Μαζών)

ταχύτατα διαδοχικές τιμές m/z από ένα πίνακα τιμών που έχει ορίσει ο χρήστης, και δίνει τη δυνατότητα για ποσοτικούς προσδιορισμούς. Άλλωστε, ένα από τα μειονεκτήματα της αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή FID είναι ότι η απόκριση του ανιχνευτή είναι ασαφής σχετικά με τον τύπο της οργανικής ένωσης που πυρολύεται. Αντίθετα, η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με τα φασματοσκοπία μάζας παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη μάζα και τη δομή ξεχωριστά κάθε συστατικού. Το ζευγάρι GC-MS ήταν λογικό και εύκολο καθώς και οι δύο τεχνικές απαιτούν οι προς ανάλυση ενώσεις να βρίσκονται στην αέρια φάση. Έτσι, στο όργανο GC-MS συχνά χρησιμοποιούνται οι κλασσικές πηγές ιονισμού, όπως η πηγή ιονισμού με ηλεκτρόνια. Ακόμα, η μεγάλη επιτυχία του φασματογράφου μάζας σαν ανιχνευτή της αέριας χρωματογραφίας οφείλεται στο πλήθος των πληροφοριών που μπορεί να δώσει. Συγκεκριμένα, έχει τη δυνατότητα να δίνει σήμα για όλες τις οργανικές ενώσεις, σε αντίθεση με κλασσικούς ανιχνευτές της αέριας χρωματογραφίας που δίνουν σήμα για συγκεκριμένες κατηγορίες ενώσεων. Στη φασματομετρία μάζας, η επίδραση δέσμης ηλεκτρονίων (ακτινοβολία β) σε μια οργανική ένωση, επιφέρει σχάση δεσμών σε ορισμένες θέσεις. Τα τμήματα που παράγονται από τη σχάση αυτή των δεσμών ιονίζονται, και καταγράφονται στον ανιχνευτή με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο (m/z). Τελικά, παράγεται το φάσμα μάζας της ένωσης, ένα διάγραμμα με τετμημένη τις τιμές του λόγου m/z και τεταγμένη την ένταση του καταγραφόμενου σήματος.

Μαζί με την ποιοτική ανάλυση, ο φασματογράφος μάζας μπορεί να δώσει και ποσοτικά αποτελέσματα με τους εξής τρόπους :

- Αθροίζοντας τα ηλεκτρικά σήματα από τα ιόντα και δημιουργώντας ένα διάγραμμα ηλεκτρικού σήματος συναρτήσεως του χρόνου, που ονομάζεται TIC (Total Ion Current)
- Δημιουργώντας ξεχωριστά γραφήματα ηλεκτρικού σήματος με το χρόνο για κάθε σχηματιζόμενο θραύσμα μάζας μέσω της επιλογής Extracted Ion Chromatograms (EIC) ή Single Ion Chromatogram (SIM), όπου ο χρήστης επιλέγει το θραύσμα μάζας (m/z) που τον ενδιαφέρει, και που είναι χαρακτηριστικό για την ταυτοποίηση και την ποσοτική μέτρηση μιας συγκεκριμένης ουσίας.

Πειραματικό μέρος

(6) (31)

Η πρότυπη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υπολείμματος στη βενζίνη είναι η ατμοσφαιρική απόσταξη EN ISO 3405, αντίστοιχη της κλασσικής μεθόδου ASTM D-86. Στη μέθοδο αυτή καταγράφεται ο όγκος του υπολείμματος της απόσταξης. Το υπόλειμμα πρέπει να είναι μικρότερο του 2% v/v σύμφωνα με το πρότυπο EN 228. Πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι σε σχέση με το υπόλειμμα της απόσταξης δεν υπάρχει καμία αναφορά στα όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας των μετρήσεων τόσο στην μέθοδο EN ISO 3405 όσο και στην ASTM D-86. Στη μέθοδο ASTM-D86 στη σημείωση 22 αναφέρεται ότι το υπόλειμμα της απόσταξης της βενζίνης κυμαίνεται τυπικά από 0,9 – 1,2% v/v.

Στην παρούσα διπλωματική παρουσιάζεται μία νέα μέθοδος για τη μέτρηση του υπολείμματος στη βενζίνη. Το υπόλειμμα καταγράφεται ως % ποσοστό κατά βάρος του δείγματος. Το δείγμα θερμαίνεται στους 220°C για 20 λεπτά σε θερμοστατούμενο φούρνο. Στο υπόλειμμα που προέκυψε από τις δύο μεθόδους (EN ISO 3405, Νέα Μέθοδος) έγινε ταυτοποίηση των συστατικών του καθώς και στα καύσιμα βάσης με αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας. Τέλος, έγινε ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών σε αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή FID.

Μέθοδος απόσταξης EN ISO 3405

(31) (32)

Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται για την απόσταξη προϊόντων πετρελαίου με την χρήση εργαστηριακής συσκευής απόσταξης, για τον ποσοτικό προσδιορισμό του εύρους των χαρακτηριστικών βρασμού σε ελαφριά ή μεσαίου τύπου αποστάγματα, όπως είναι τα καύσιμα για κινητήρες με σπινθηριστή (βενζίνες), ναυτιλιακά καύσιμα, αεροπορικά καύσιμα, καύσιμα αεριοστρόβιλων, ντήζελ, καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, πετρελαϊκούς διαλύτες, κηροζίνες και ελαφριά καύσιμα καυστήρων (τύπου gasoil). Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει σχεδιαστεί για την ανάλυση προϊόντων που προέρχονται από την απόσταξη πετρελαίου και δεν εφαρμόζεται σε βαριά υπολειμματικά προϊόντα. Μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε αυτοματοποιημένη συσκευή απόσταξης όσο και σε χειροκίνητη, η οποία και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Ορολογία

- Αρχικό Σημείο Ζέσεως-Initial Boiling Point (IBP): Η διορθωμένη τιμή της θερμοκρασίας που δείχνει το θερμόμετρο μόλις πέσει η πρώτη συμπυκνωμένη σταγόνα του δείγματος. Η θερμοκρασία καταγράφεται με ακρίβεια 0,5°C και εξαρτάται από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, το ρυθμό θέρμανσης και τη θερμοκρασία του συμπυκνωτή.
- Τελικό Σημείο Ζέσεως-End point-Final Boiling Point: Η μέγιστη διορθωμένη τιμή θερμοκρασίας που λαμβάνει το θερμόμετρο μετά το πέρας της απόσταξης. Μετά το πέρας της απόσταξης η βενζίνη έχει ατμοποιηθεί πλήρως και φτάνει στη μέγιστη τιμή της, το FBP.
- Τελικός Όγκος Ανάκτησης-Percent Recovery: ο τελικός όγκος του δείγματος που ανακτήθηκε κατά την απόσταξη.
- Επί τοις Εκατό Ποσοστό Υπολείμματος (Percent Residue): Ο όγκος υπολείμματος στον κλασματήρα. Το περιεχόμενο του κλασματήρα αναμιγνύεται με 4 ml τολουόλιο, ώστε να συλλεχθούν τα βαριά αρωματικά και στη συνέχεια το περιεχόμενο αδειάζεται σε ένα βαθμονομημένο ογκομετρικό κύλινδρο των 10 ml. Η ένδειξη η οποία τελικώς διαβάζεται στον

ογκομετρικό κύλινδρο είναι η ανύψωση του υγρού πάνω από την αρχική ένδειξη 4ml (όγκος τολουολίου), η οποία και καταγράφεται ως υπόλειμμα δείγματος.

- Επί τοις Εκατό Ποσοστό Απωλειών (Percent Loss or Observed Loss): Εκατό μείον το ποσοστό ανάκτησης του δείγματος

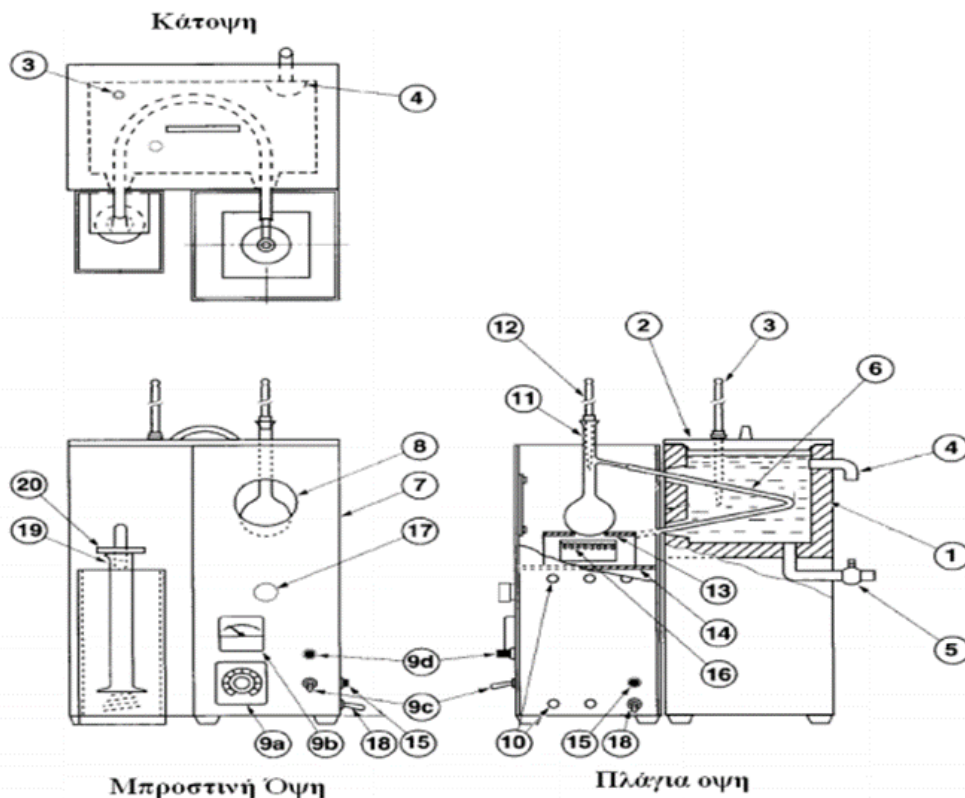
Σημασία της μεθόδου και χρήση

Η πτητικότητα της βενζίνης είναι σημαντική διότι επηρεάζει την ασφάλεια κατά την αποθήκευση και χρήση του καυσίμου καθώς και την απόδοση του κινητήρα. Το εύρος των θερμοκρασιών βρασμού παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση, τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά του καυσίμου. Επίσης η πτητικότητα του καυσίμου καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την τάση πιθανής πρόκλησης έκρηξης.

Οι πληροφορίες που αποκομίζονται από την απόσταξη είναι μεγάλης σημασίας τόσο για τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στα αυτοκίνητα, όσο και για τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στην αεροπορία. Το ξεκίνημα, η προθέρμανση της μηχανής, η τάση να εμφανιστεί ατμόφραξη σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας ή σε μεγάλο υψόμετρο ή και τα δύο, είναι ιδιότητες που ελέγχονται από την καμπύλη απόσταξης. Η παρουσία στη βενζίνη συστατικών με υψηλό σημείο βρασμού ευνοεί το σχηματισμό εναποθέσεων στο θάλαμο καύσης και την διάλυση στο λιπαντικό.

Εξοπλισμός

Τα βασικά μέρη του εξοπλισμού της μεθόδου EN ISO 3405 είναι ο κλασματήρας, το λουτρό συμπυκνώματος, η αντίσταση για θέρμανση, το θερμόμετρο υδραργύρου και ένας ογκομετρικός κύλινδρος για συλλογή του αποστάγματος. Σημαντική είναι και η θέση του θερμόμετρου στο κλασματήρα.



- | | |
|-----------------------------------|--|
| 1. Λουτρό Συμπυκνώματος | 11. Κλασματήρας Απόσταξης |
| 2. Κάλυμα Λουτρού | 12. Θερμόμετρο Ατμών Αποστάγματος |
| 3. Θερμόμετρο Λουτρού | 13. Στήριγμα Φιάσκας Στην Βάση Της |
| 4. Υπερχείλιση Λουτρού | 14. Πλατφόρμα Στηρίξεως Φιάσκας |
| 5. Κρονός Εκκένωσης Λουτρού | 15. Σύνδεση Γείωσης |
| 6. Αυλός Συμπυκνωτή | 16. Ηλεκτρική Αντίσταση Θέρμανσης Δείγματος |
| 7. Προστατευτικό Περιβλήμα | 17. Ρυθμιστής Κατακόρυφης Θέσης Στηρίγματος Φιάσκας |
| 8. Παράθυρο Παρακολούθησης | 18. Καλώδιο Παροχής Ρεύματος |
| 9a. Ρυθμιστής Τάσης Ρεύματος | 19. Ογκομετρικός Κύλινδρος Συγκέντρωσης Αποστάγματος |
| 9b. Βολτόμετρο | 20. Κάλυμα Συλλέκτη |
| 9c. Διακόπτης Συσκευής | |
| 9d. Ενδεικτική Λυχνία Λειτουργιάς | |
| 10. Οπές Εξαερισμού | |

Εικόνα 12 Βασικά μέρη του εξοπλισμού της μεθόδου EN ISO 3405

Δείγματα

Κατηγορίες

Group 1: το δείγμα πρέπει να βρίσκεται σε θερμοκρασία μικρότερη των 10°C. Απαιτείται, λοιπόν ψύξη του δείγματος σε θερμοκρασία μικρότερη των 10°C με τέτοιο τρόπο ώστε να μην υπάρξει ανάδευση του δείγματος. Το δοχείο του δείγματος πρέπει να κλείσει με ένα σφικτό πώμα με τέλεια εφαρμογή.

Group 2, 3 & 4: το δείγμα συλλέγεται σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά τη δειγματοληψία το μπουκάλι πρέπει να κλείσει με πώμα που εφαρμόζει πλήρως.

Τα δείγματα διηθούνται για να φύγει το νερό που πιθανά να υπάρχει και να μην υπάρξει πρόβλημα κατά την απόσταξη. Το νερό μπορεί να απομακρυνθεί εάν προσθέσουμε άνυδρο θειούχο νάτριο.

Πριν την ανάλυση

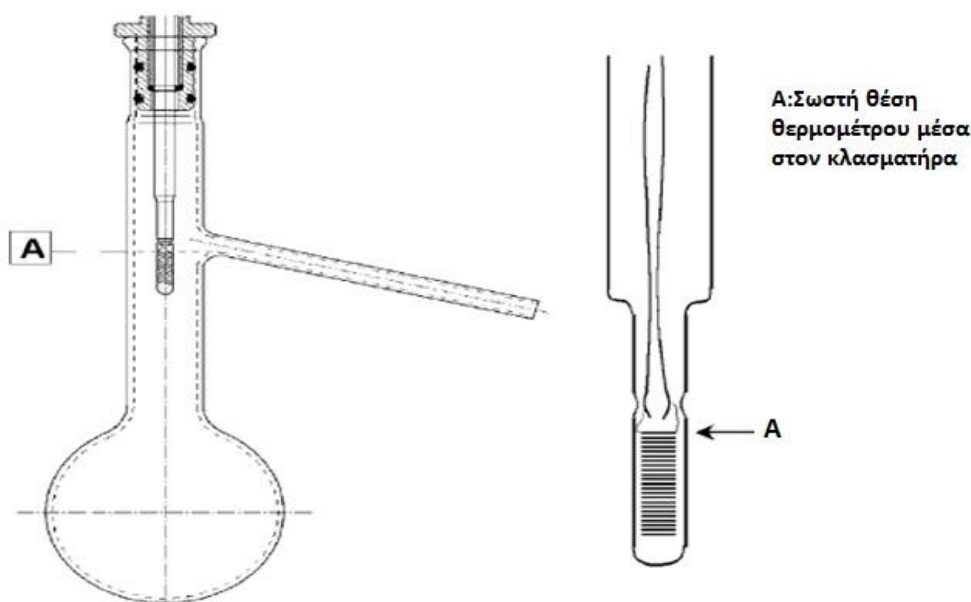
Τα δείγματα των κατηγοριών 1 και 2 πρέπει να βρίσκονται σε θερμοκρασία μικρότερη των 10°C, ενώ τα δείγματα των κατηγοριών 3 και 4 στην περίπτωση που δεν είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου θερμαίνονται ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία μεταξύ των 9-21°C πάνω από το σημείο ροής.

Groups 1, 2 & 3: το λουτρό συμπυκνώματος πρέπει να διατηρείτε σε χαμηλή θερμοκρασία με τη χρήση πάγου.

Διαδικασία

Με βάση τη σύνθεσή του ή την τάση ατμών, το προσδοκώμενο αρχικό σημείο βρασμού (IBP) ή το τελικό σημείο ζέσεως (FBP) ή συνδυασμό τους, το δείγμα τοποθετείται σε μία από τις τέσσερις κατηγορίες. Ο εξοπλισμός, η θερμοκρασία του συμπυκνωτή και άλλες λειτουργικές μεταβλητές καθορίζονται από την κατηγορία στην οποία ανήκει το δείγμα. Έπειτα, 100 ml του δείγματος συλλέγονται με τη βοήθεια ογκομετρικού σωλήνα και εγχύονται σε κλασματήρα όγκου 250 ml. Το δείγμα πρέπει να είναι σε υγρή φάση, ενώ προστίθενται πυρήνες βρασμού για να εξασφαλιστεί ο ομαλός βρασμός. Ο κλασματήρας θερμαίνεται με τη βοήθεια αντίστασης και το δείγμα αποστάζει σε εργαστηριακή διάταξη απόσταξης (laboratory batch distillation unit) σε ατμοσφαιρική πίεση υπό τις ενδεδειγμένες συνθήκες. Οι ατμοί του καυσίμου διέρχονται μέσω ενός σωλήνα στον συμπυκνωτή, όπου ψύχονται

με τη βοήθεια ενός λουτρού. Η μία άκρη του σωλήνα βρίσκεται στον κλασματήρα, ενώ η άλλη στον ογκομετρικό κύλινδρο όπου συλλέγεται το απόσταγμα. Η ένταση της αντίστασης ρυθμίζεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε το καύσιμο να αποστάζει με ρυθμό 4-5 ml/min. Οι ενδείξεις της θερμοκρασίας και της ανάκτησης παρατηρούνται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Ένα θερμόμετρο υδραργύρου τοποθετείται στον κλασματήρα σε κάθετη κλίση, με το λοβό του θερμομέτρου να βρίσκεται στο κέντρο του λαϊμού.



Εικόνα 13 Θέση θερμομέτρου στον κλασματήρα

Οι ενώσεις της διάταξης μονώνονται με αλουμινόχαρτο, φελλούς και πώματα σιλικόνης για να περιοριστούν οι θερμικές απώλειες. Σημειώνονται ο όγκος του υπολείμματος και οι απώλειες. Τα αποτελέσματα εκφράζονται συνήθως ως επί τοις εκατό ποσοστά όγκου.

Πίνακας 2 Συνθήκες κατά την απόσταξη

	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
Θερμοκρασία ψυχρού λουτρού (°C)	0-1	0-4	0-4	0-60
Θερμοκρασία λουτρού γύρω από τον ογκομετρικό κύλινδρο συλλογής αποστάγματος (°C)	13-18	13-18	13-18	±3
Χρόνος από την έναρξη της απόσταξης έως το IBP (min)	5-10	5-10	5-10	5-15
Χρόνος από το IBP έως ανάκτηση 5% (s)	60-100	60-100		
Μέσος ρυθμός ανάκτησης (ml/min)	4-5	4-5	4-5	4-5
Χρόνος από τα 5 ml υπολείμματος στο τελικό σημείο (min)	5 max	5 max	5 max	5 max

Ο ρυθμός με τον οποίο πέφτει η σταγόνα είναι καθορισμένος για κάθε κατηγορία δείγματος. Γι' αυτό ρυθμίζεται η παροχή θερμότητας ώστε ο χρόνος του αρχικού σημείου βρασμού μέχρι το 5% ανάκτηση να είναι σύμφωνος με τις προδιαγραφές της μεθόδου. Η παροχή θερμότητας πρέπει να είναι τέτοια ώστε ο ρυθμός με τον οποίο πέφτει η σταγόνα να είναι 4-5 ml/min. Ανά 5 ml καταγράφεται η θερμοκρασία με σφάλμα ±0,5 ml και ±0,5°C.

Όταν το υπολειμματικό υγρό στη φλάσκα είναι περίπου 5 ml γίνεται η τελική προσαρμογή στην παροχή θερμότητας. Ο χρόνος ανάμεσα στο 95% ανάκτηση και στο τελικό σημείο βρασμού πρέπει να βρίσκεται στα ενδεδειγμένα όρια (Πίνακας 2). 5 ml στη φλάσκα ανάγονται σε 93,5 ml αποστάγματος στον ογκομετρικό σωλήνα στον οποίο γίνεται η ανάκτηση.

Στα δείγματα των κατηγοριών 1 και 2 μόλις εξατμιστεί το υγρό ατμοί θα κατακλύσουν τον κλασματήρα και η ένδειξη της θερμοκρασίας του θερμομέτρου θα συνεχίσει να ανεβαίνει. Τα τοιχώματα και ο λαιμός του κλασματήρα θα έχουν συμπυκνωμένους ατμούς. Ο συμπυκνωμένος ατμός έχει τη μορφή λευκού καπνού ή σύννεφου. Ως τελικό σημείο βρασμού παίρνουμε την ανώτερη θερμοκρασία πριν αυτή αρχίσει να πέφτει.

Καταγράφεται η ως επί τοις εκατό ανάκτηση. Αφού κρυώσει η φλάσκα και δεν παρατηρείται πλέον καπνός αποσυνδέεται από το συμπυκνωτή και ογκομετράται το υπόλειμμα σε ογκομετρικό κύλινδρο των 5 ml. Εάν η ανάκτηση δεν έχει φτάσει το 95% τότε πρέπει να επαναληφθεί η απόσταξη.

Νέα μέθοδος μέτρησης του υπολείμματος

(33) (34) (35)

Μέθοδος

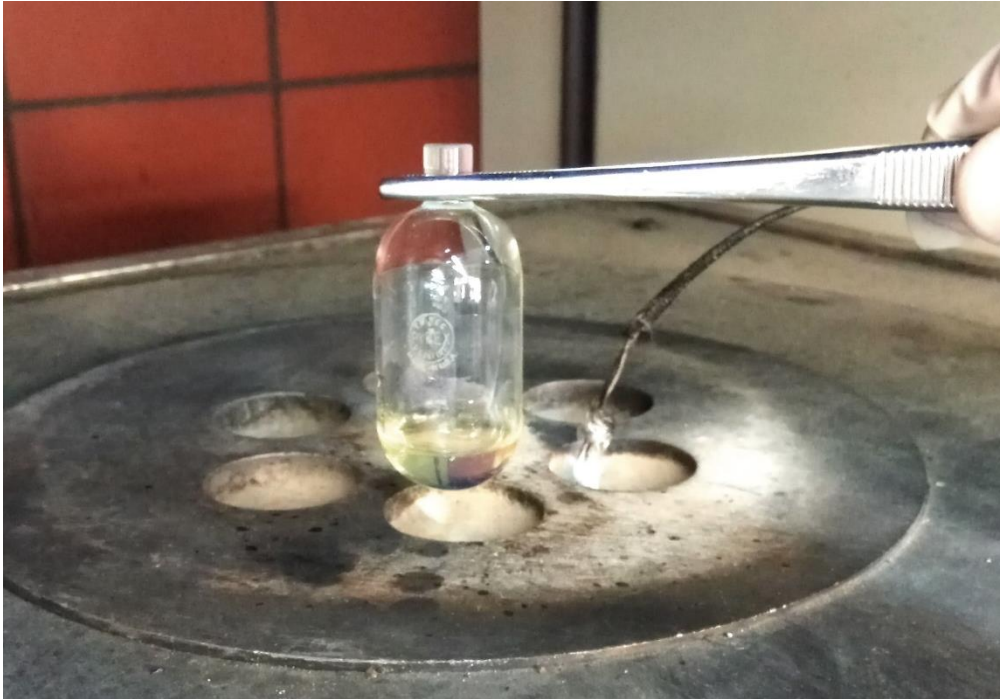
Τα δείγματα αρχικά καταψύχονται σε καταψύκτη θερμοκρασίας -18°C , ώστε να ληφθεί σταθερή μέτρηση κατά τη ζύγιση της ποσότητας που θα εισαχθεί στο φιαλίδιο. Προζυγισμένη ποσότητα δείγματος (2,6-2,9 g), όγκου περίπου 3-4 ml, εισέρχεται με τη βοήθεια σύριγγας σε πιστοποιημένο, με βάση το πρότυπο EN ISO 4262, και προζυγισμένο γυάλινο φιαλίδιο. Το φιαλίδιο διαθέτει τριχοειδές άνοιγμα μικρής διαμέτρου ($24,7 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$) που αποτρέπει την υπερχειλίση και ελαχιστοποιεί την απώλεια καυσίμου. Η στάθμη του καυσίμου μέσα στο φιαλίδιο είναι χαμηλή, οπότε οι απώλειες λόγω όγκου καυσίμου και εξάτμισης λόγω της πτητικότητας είναι αμελητέες. Το φιαλίδιο αφήνεται περίπου για 5 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετείται σε διακριβωμένο θερμοστατούμενο μπλοκ στους 220°C για 20 λεπτά. Το δείγμα θερμαίνεται γρήγορα με αποτέλεσμα τα πτητικά συστατικά του να εξατμίζονται και να απομακρύνονται ταχύτατα από το φιαλίδιο, ενώ τα βαρύτερα παραμένουν στο φιαλίδιο ως υπόλειμμα. Το υπόλειμμα εξαιτίας των συνθηκών διασπάται ή και οξειδώνεται εξαιτίας της παρουσίας οξυγόνου. Μετά το πέρας των 20 λεπτών το φιαλίδιο εξάγεται από το φούρνο και τοποθετείται σε ξηραντήρα, ώστε να μην συγκρατήσει υγρασία έως ότου πέσει η θερμοκρασία του σε εκείνη του περιβάλλοντος χώρου. Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το υπόλειμμα ζυγίζεται. Το υπόλειμμα συλλέγεται ώστε να ταυτοποιηθούν τα συστατικά του ποιοτικά και ποσοτικά και υπολογίζεται ως % κατά βάρος ποσοστό του δείγματος. Για κάθε δείγμα πραγματοποιούνται τέσσερις επαναλήψεις, ώστε να συλλεχθεί η απαιτούμενη ποσότητα υπολείμματος.

Όργανα και συσκευές

- Σύριγγες των 5 ή 10 ml
- Διακριβωμένος ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας τύπου METTLER-TOLEDO μέγιστου μετρούμενου βάρους 220 g με διακριτική ικανότητα 0,0001 g.
- Γυάλινα φιαλίδια χωρητικότητας 8 ml περίπου, με τριχοειδές άνοιγμα, που χρησιμοποιούνται στην πρότυπη μέθοδο EN ISO 4262.
- Θερμοστατούμενο μπλοκ τεσσάρων θέσεων της εταιρείας Stanhope-Seta, διακριβωμένο, που χρησιμοποιείται στην πρότυπη μέθοδο EN ISO 4262.
- Ξηραντήρας
- Καταψύκτης
- Φούρνος της Thermawatt για τον καθαρισμό των χρησιμοποιημένων φιαλιδίων.



Εικόνα 14 Συλλογή υπολείμματος



Εικόνα 15 Εισαγωγή φιαλιδίου με το δείγμα στο θερμοστατούμενο μπλοκ



Εικόνα 16 Φιαλίδιο με το υπόλειμμα μετά το πέρας των 20'

Αέρια χρωματογραφία και φασματομετρία μάζας

Για την ταυτοποίηση των συστατικών των δειγμάτων και των υπολειμμάτων από τις δύο μεθόδους τα δείγματα εισήχθησαν σε αέριο χρωματογράφο ο οποίος έχει ως ανιχνευτή φασματογράφο μάζας. Συλλέχθηκαν τα σήματα από το όργανο ώστε να αξιοποιηθούν με τη βοήθεια του προγράμματος Enhanced Data Analysis. Με βάση τη βιβλιοθήκη NIST MS Search 2.2. ταυτοποιήθηκαν τα συστατικά των δειγμάτων που αναλύθηκαν.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Agilent Technologies. Ο αέριος χρωματογράφος είναι το μοντέλο 7890A και ο φασματογράφος μάζας το μοντέλο 5975C. Χρησιμοποιήθηκε η χρωματογραφική στήλη HP5MS UI, μήκους 60m, εσωτερικής διαμέτρου 0,25mm και με πάχος film 0,25μm. Ο όγκος του εισαγόμενου δείγματος ήταν 0,5 μl. Ο εισαγωγέας είναι split/splitless. Έγινε ανάλυση split με split ratio 1:100, ενώ ο εισαγωγέας βρισκόταν σε θερμοκρασία 280°C. Στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε η αρχική θερμοκρασία ήταν 35°C με παραμονή 5 λεπτών. Στη συνέχεια, η θερμοκρασίας αρχικά αυξήθηκε με ρυθμό 2 °C/min τους 150 °C και ακολούθως αυξήθηκε με ρυθμό 5°C/min μέχρι τη θερμοκρασία των 300 °C όπου παρέμεινε για 30 λεπτά.

Αέρια χρωματογραφία

(19)

Για την ποσοτική ανάλυση, τα δείγματα και τα υπολείμματα από τις δύο μεθόδους αναλύθηκαν σε αέριο χρωματογράφο της εταιρείας Hewlett Packard, μοντέλο 5890 Series II, με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας FID. Χρησιμοποιήθηκε η χρωματογραφική στήλη HP5, μήκους 30m, εσωτερικής διαμέτρου 0,32mm και με πάχος film 0,25μm. Ο εισαγωγέας είναι split/splitless. Έγινε ανάλυση split με split ratio 1:150, ενώ ο εισαγωγέας βρισκόταν σε θερμοκρασία 250°C. Στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε η αρχική θερμοκρασία ήταν 35°C με παραμονή 10 λεπτών. Στη συνέχεια, η θερμοκρασίας αρχικά αυξήθηκε με ρυθμό 5 °C/min τους 100 °C και ακολούθως αυξήθηκε με ρυθμό 20°C/min μέχρι τη θερμοκρασία των 300 °C όπου παρέμεινε για 30 λεπτά.

Καύσιμα βάσης και ιδιότητες

Ως καύσιμα βάσης χρησιμοποιήθηκαν εννέα βενζίνες, δείγματα σε διεργαστηριακό έλεγχο που συμμετείχε και το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Ε.Μ.Π., οκτώ διυλιστηριακά κλάσματα, καθώς και δύο βενζίνες της ελληνικής αγοράς, μία αμόλυβδη με αριθμό οκτανίου 95 και μία με αριθμό οκτανίου 100. Οι βενζίνες του διεργαστηριακού ελέγχου ανήκουν στα Groups 1 & 2:

- S1-Group 1
- S2-Group 1
- S3-Group 2
- S4-Group 1
- S5-Group 1
- S6-Group 1
- S7-Group 2
- S8-Group 2
- S9-Group 2

Τα διυλιστηριακά κλάσματα είναι τα ακόλουθα:

- Ισομερείωσης νάφθας (ISOMERATE)
- Αναμόρφωσης (REFORMATE)
- Αλκυλίωσης (ALKYLATE)
- «Ελαφριάς» βενζίνης [Light Straight Run (LSR)]
- Καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοποιημένης κλίνης [Fluid Catalytic Cracking (FCC)]
- Προϊόν εξόδου της μονάδας παραγωγής TAME που περιέχει μικρή ποσότητα Reformate (C5 RAF + TAME + Reformate).

Τέλος, δύο αμόλυβδες βενζίνες μία με αριθμό οκτανίου 95 και μία με αριθμό οκτανίου 100:

- U95
- U100

Ιδιότητες δειγμάτων

Οι ιδιότητες των εννέα βενζινών που ανήκουν στα Groups 1 & 2, καθώς και των ελληνικών βενζινών με αριθμό οκτανίου 95 και 100 εκτιμήθηκαν μέσω φασματοσκοπίας στο εγγύς υπέρυθρο (near IR) στη συσκευή Eraspec.

	S1-G1	S2-G1	S3-G2	S4-G1	S5-G1	S6-G1	S7-G2	S8-G2	S9-G2	U95	U100
RON	96	93,6	95	90,5	94,6	96,7	94,5	99,2	90,7	95,2	100,8
MON	85,4	84,6	85,5	82,8	85,5	85,1	84,7	87,7	85,1	85	88,1
Μεθανόλη % v/v	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Αιθανόλη % v/v	10,7	9,67	9,9	0	0,62	0,53	0,66	0,53	0	0	0
ΜΤΒΕ % v/v	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,38	8,26
ΔΙΡΕ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ΕΤΒΕ	0	0	0	0	0	10,9	0	13,5	0	0	0
ΤΑΜΕ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,76	9,77
Ολικό Οξυγόνο % w/w	3,91	3,69	3,63	0	0,23	1,87	0,24	2,27	0	1,59	2,08
Ξυλόλιο % v/v	14,02	3,79	8,84	4,19	13	11,8	11,58	12,59	0,71	9,31	9,56
Τολουόλιο % v/v	15	2,27	0,97	2,5	14,3	9,12	9,42	9,91	8,15	9,06	9,82
Ολεφίνες % v/v	3,8	10,1	0	14,7	0,5	13,5	6,9	7,1	0	11,1	17,8
Κορεσμένα % v/v	52	64,5	64,2	67,4	62,6	40,9	54,2	44,5	90,9	49	33,1
Αρωματικά % v/v	33,5	15,7	25,9	18	36,3	34,1	38,2	34,3	9,1	31,8	32,1
Βενζόλιο % v/v	0,21	0,42	0,37	0,42	1,34	0,81	0,78	0,7	0	1	0,98
Μαγγάνιο	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ΜΜΤ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-DENSITY	0,7532	0,7204	0,7505	0,72	0,7465	0,7592	0,7606	0,7564	0,7094	0,7432	0,7555

Οι ιδιότητες των διυλιστηριακών κλασμάτων εκτιμήθηκαν με φασματοσκοπία στο εγγύς υπέρυθρο (near IR) με τη συσκευή Petrospec.

	Reformate	FCC Naphtha	FCC C6+	FCC C5	Isomerase	C5 RAF+TAME+Reformate	LSR	Alkylate
M	81,5	140,2	70,8	13347	409,5	133,6	577,5	77,9
RON	101,8	90,4	91,9	68	77,5	92,6	74,2	95,4
MON	92	81,2	81,9	101,6	82,1	86,6	80	90
Μεθανόλη % v/v	0	0	0	0	0	0	0	0
Αιθανόλη % v/v	0,2	0	0	0	0	0	0	0
MTBE % v/v	0,3	0,4	0,6	4	2,1	0,6	1,9	0,9
DIPE	0,7	0,6	1	3,9	1,7	0,6	1,7	0,4
ETBE	2,4	0,6	0	0	0	0	0	0
TAME	0,8	1,2	0,8	0,7	0,7	13,9	0,7	1,2
TBA	0	0	0	0	0	0	0	0
Ολικό Οξυγόνο % w/w	0,74	0,46	0,39	1,45	0,76	2,46	0,72	0,42
Ξυλόλιο % v/v	18,6	3,3	9,4	0,9	2,4	5,6	2,4	1,5
Τολουόλιο % v/v	23,2	2,5	8,2	2,2	1,5	5,3	1,6	1,6
Ολεφίνες % v/v	0	49,8	15	0	5,7	26,3	4,7	3,2
Κορεσμένα % v/v	25,2	33,4	46,8	91,4	89,1	40,3	89,5	88
Αρωματικά % v/v	70,4	14	35,8	0	0,7	18,3	1,5	6,4
Βενζόλιο % v/v	0,78	0,7	1,1	0,17	0,54	0,53	1,32	0,37

Αποτελέσματα

Ποιοτικά διαγράμματα

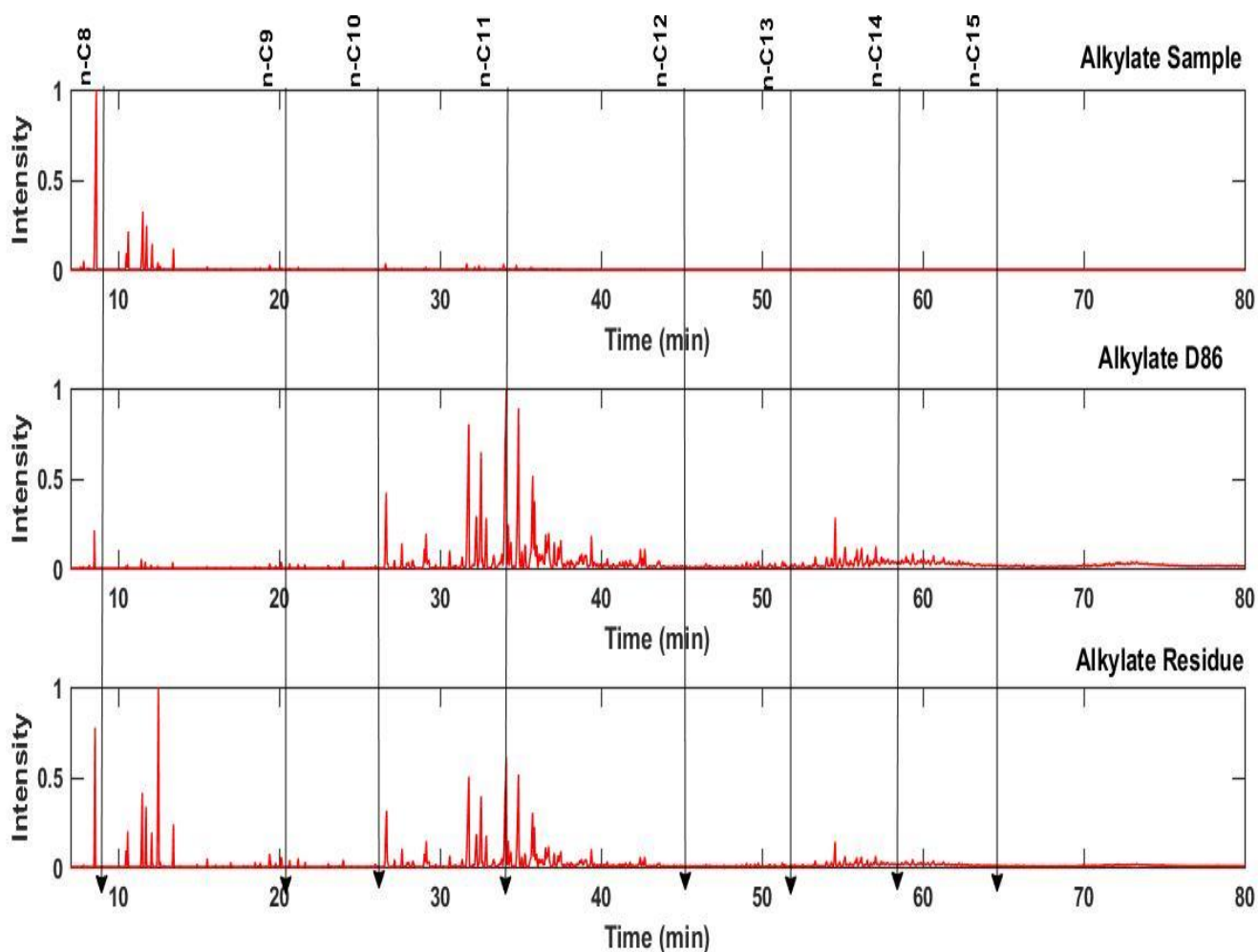
Το χρωματογράφημα αποτελεί τη συνάρτηση απόκρισης του ανιχνευτή σε σχέση με το χρόνο.

Για την εξαγωγή των ακόλουθων συγκριτικών διαγραμμάτων GC-MS των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Matlab.

Αρχικά, παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα των διυλιστηριακών κλασμάτων, στη συνέχεια των βενζινών της αγοράς των Ηνωμένων Πολιτειών, και τέλος των βενζινών της ελληνικής αγοράς. Το πρώτο χρωματογράφημα προέρχεται από τη χρωματογραφική ανάλυση του δείγματος, το δεύτερο είναι το χρωματογράφημα του υπολείμματος που προέρχεται από τη μέθοδο EN ISO 3405 και το τρίτο είναι το χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου. Οι κάθετες γραμμές σε κάθε διάγραμμα χρησιμοποιούνται να διευκολύνουν τη σύγκριση των διαγραμμάτων, καθώς υποδεικνύουν σε ποιο χρονικό διάστημα εκλύεται κάθε ομάδα υδρογονανθράκων με συγκεκριμένο αριθμό ατόμων άνθρακα.

Συνολικά, όπως είναι αναμενόμενο, στα δείγματα υπάρχουν ελαφρύτερα συστατικά, τα οποία δε συναντώνται στα υπολείμματα, διότι έχουν εξατμιστεί κατά τη διάρκεια της απόσταξης και της νέας μεθόδου. Τα υπολείμματα και των δύο μεθόδων, όπως είναι φυσικό επίσης, αποτελούνται από βαρύτερα συστατικά.

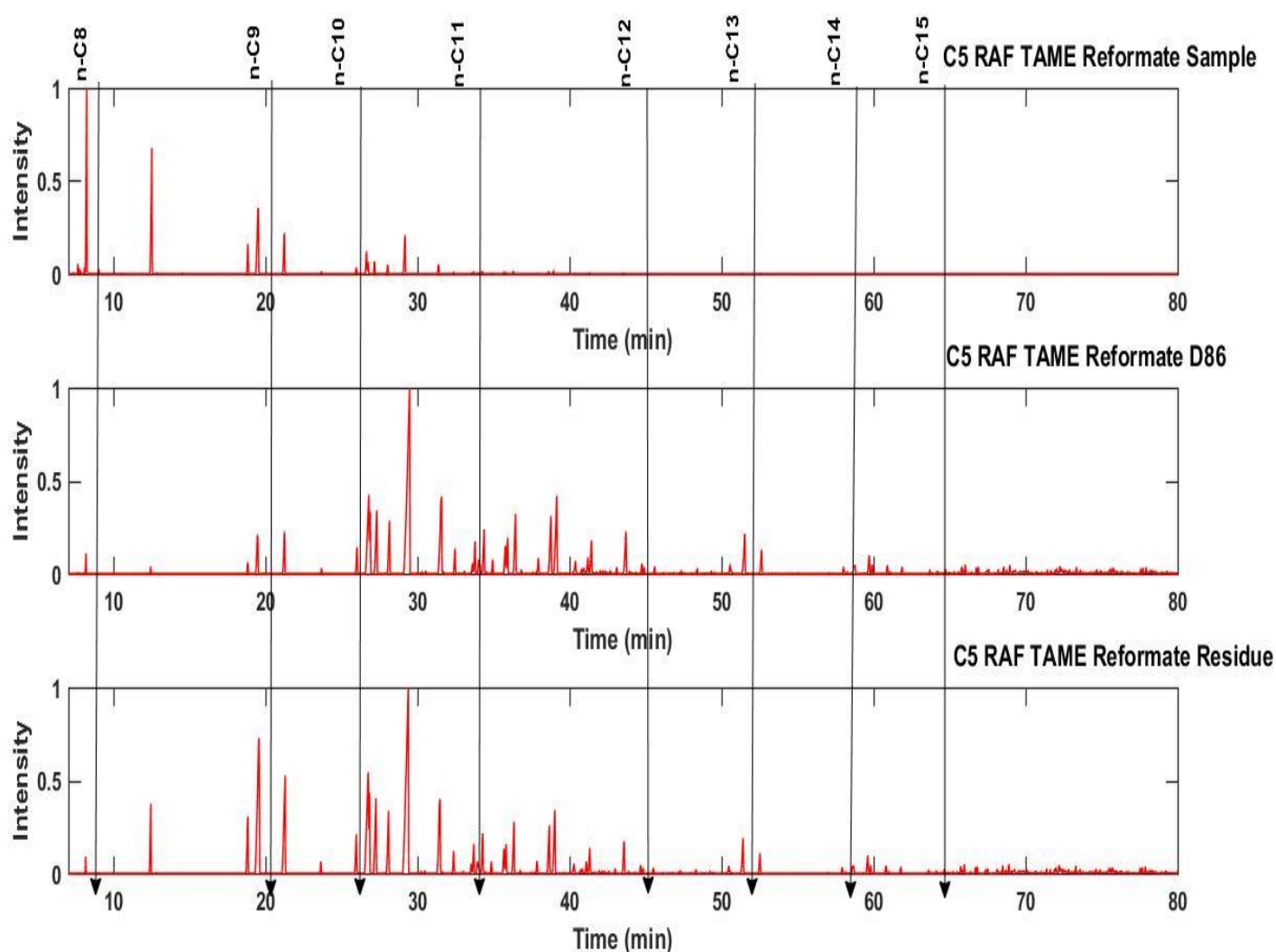
Alkylate



Εικόνα 17 GC-MS Alkylate

Το Alkylate είναι ένα δείγμα το οποίο αποτελείται υψηλό ποσοστό κορεσμένων. Παρατηρείται ότι στο δείγμα τα βασικά συστατικά του δείγματος Alkylate αποτελούνται κυρίως από 5 έως 9 άτομα άνθρακα. Τα ελαφρύτερα αυτά συστατικά εμφανίζονται στο χρωματογράφημα του Alkylate Residue, όχι όμως στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της μεθόδου EN ISO 3405. Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνεται και από τα ποσοτικά διαγράμματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια της εργασίας. Η εικόνα των χρωματογραφημάτων των υπολειμμάτων και των δύο μεθόδων είναι παρόμοια. Εμφανίζονται πιο έντονες οι κορυφές συστατικών με 11 και 12 άτομα άνθρακα και λιγότερο έντονες οι κορυφές συστατικών με 13, 14 και 15 άτομα άνθρακα.

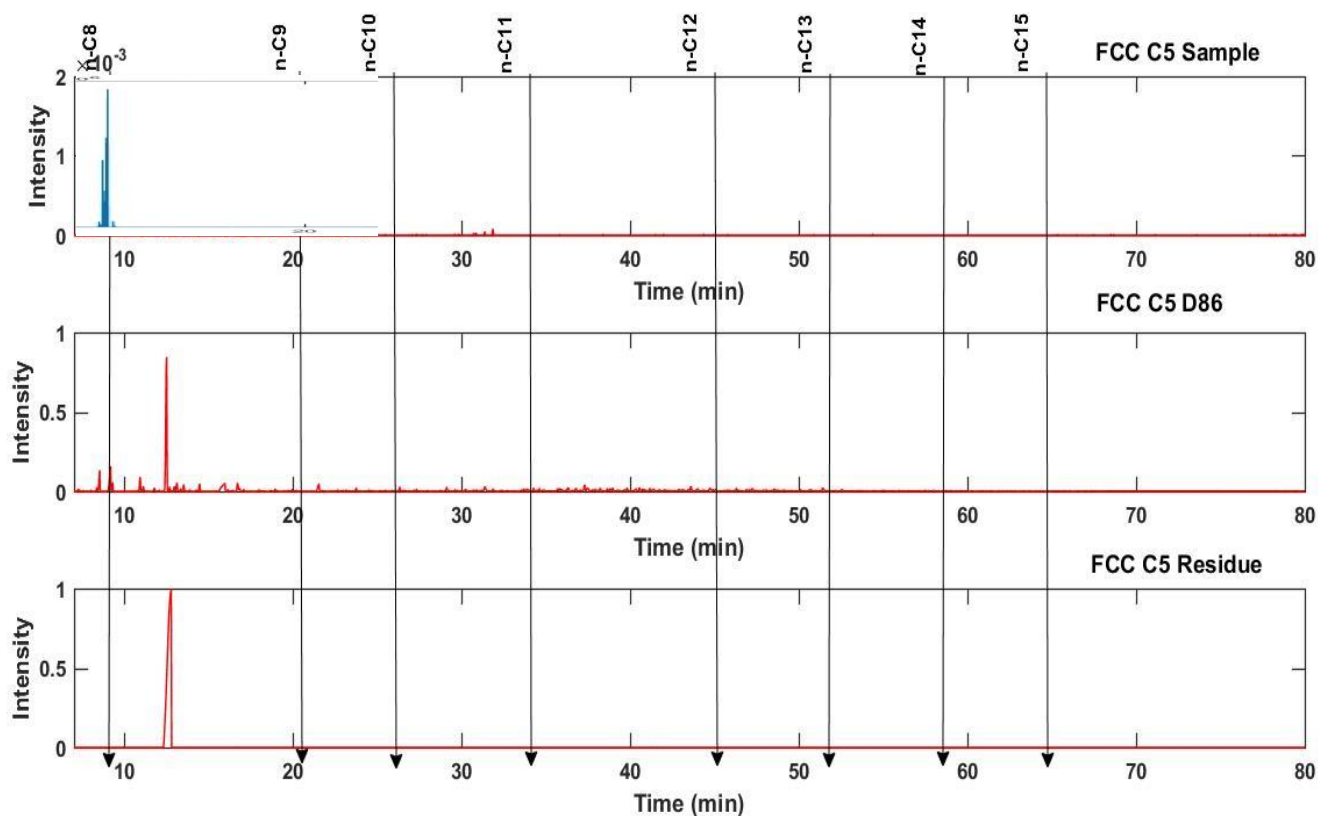
C5 RAF+TAME+Reformat



Εικόνα 18 GC-MS C5 RAF+TAME+Reformat

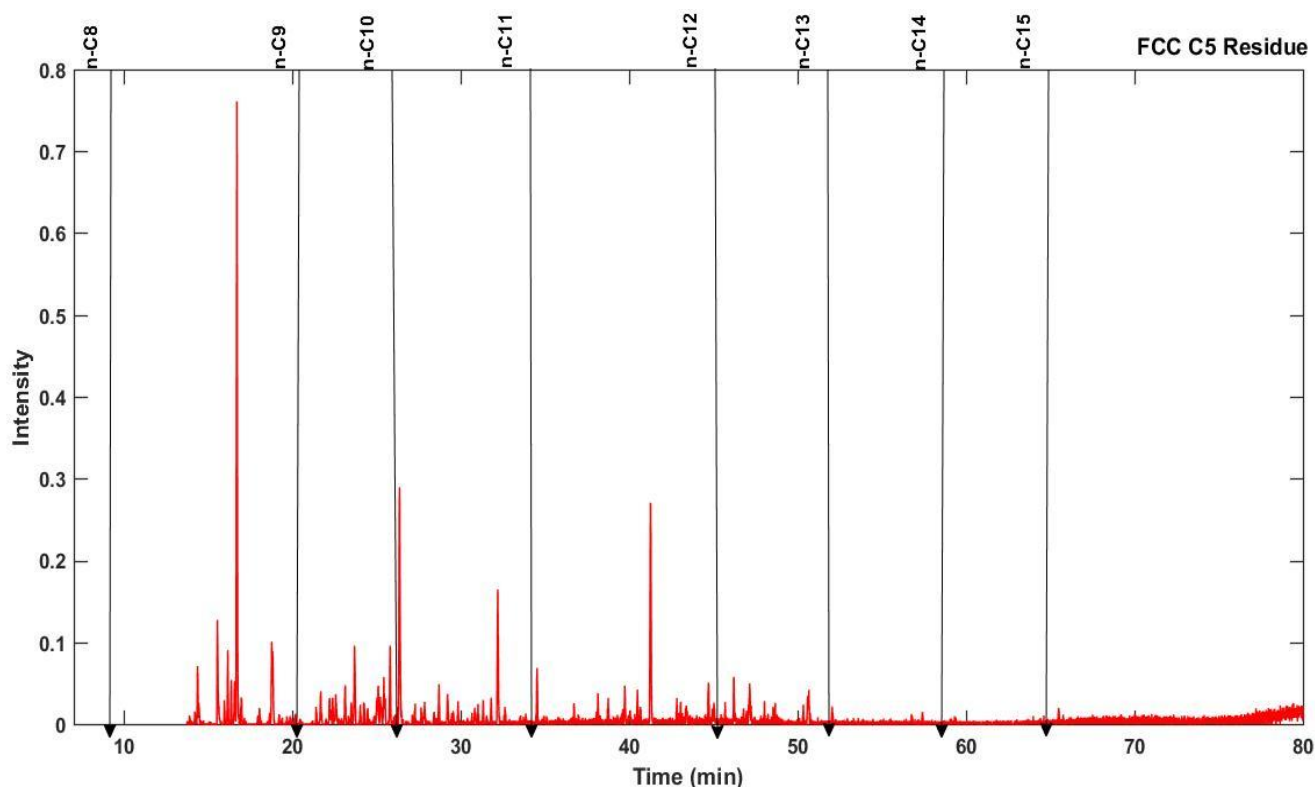
Το δείγμα του C5 RAF+TAME+Reformat αποτελείται από συστατικά με 5 έως και 11 άτομα άνθρακα. Τα ελαφρύτερα αυτά συστατικά εμφανίζονται και στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου. Κατά τα άλλα, τα χρωματογραφήματα των υπολειμμάτων των δύο μεθόδων εμφανίζουν παρόμοια εικόνα. Ακόμα, φαίνεται ότι συνίστανται και από βαρύτερες ενώσεις, δηλαδή ενώσεις με περισσότερα από 15 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Οι ενώσεις αυτές βρίσκονται σε πολύ μικρό ποσοστό σε αντίθεση με ενώσεις με 9, 10, 11 και 12 άτομα άνθρακα.

FCC C5



Εικόνα 19 GC-MS FCC C5

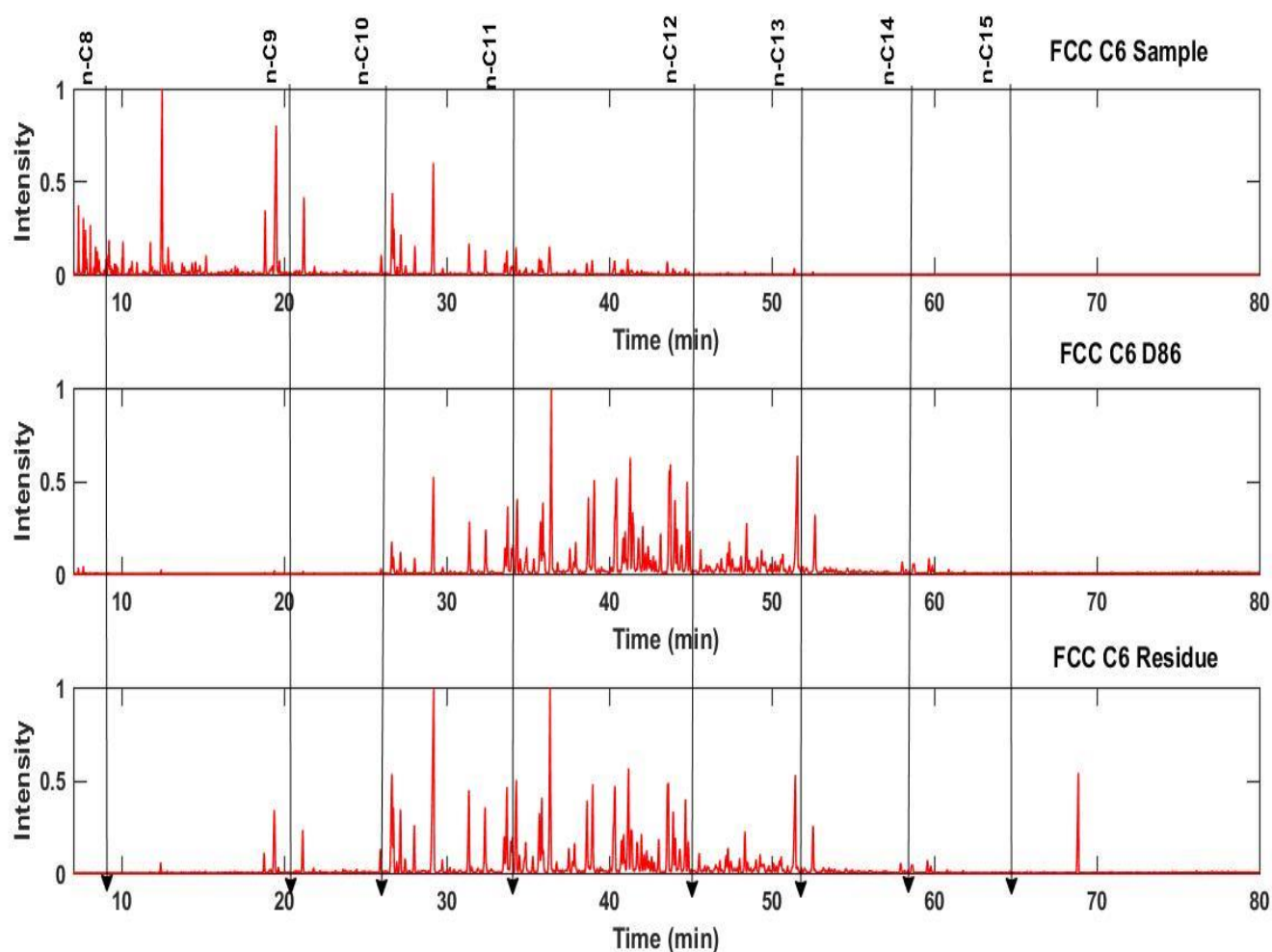
Το FCC C5 είναι ένα δείγμα το οποίο αποτελείται από λίγα συστατικά, κυρίως ενώσεις με 5 άτομα άνθρακα. Περιέχει υψηλό ποσοστό κορεσμένων, επομένως, είναι ένα πολύ πτητικό δείγμα του οποίου το υπόλειμμα που προέρχεται από τη μέθοδο EN ISO 3405 αποτελείται από ενώσεις με 6 έως 9 άτομα άνθρακα. Στο χρωματογράφημα του υπολείμματος που προκύπτει με τη νέα μέθοδο, ξεχωρίζει μία κορυφή, αυτή του τολουολίου. Το τολουόλιο χρησιμοποιήθηκε για να συλλεχθεί το υπόλειμμα, καθώς βρισκόταν σε πολύ μικρή ποσότητα στα φιαλίδια. Αν δε συμπεριληφθεί η κορυφή του τολουολίου στο χρωματογράφημα, τότε το χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου έχει την ακόλουθη μορφή:



Εικόνα 20 GC-MS FCC C5 Residue

Δε μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τη σύσταση του υπολείμματος της νέας μεθόδου, καθώς για να μην εμφανιστεί η κορυφή του τολουολίου δεν έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά δεδομένα της χρωματογραφικής ανάλυσης. Έτσι, δεν εμφανίζονται ενώσεις με 8 ή λιγότερα άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Από την εικόνα του χρωματογραφήματος που έχει προκύψει, φαίνεται ότι το υπόλειμμα της νέας μεθόδου αποτελείται από ενώσεις με 9 έως 13 άτομα άνθρακα. Η πυκνή γραμμή στο τέλος του χρωματογραφήματος, μάλλον είναι θόρυβος του οργάνου.

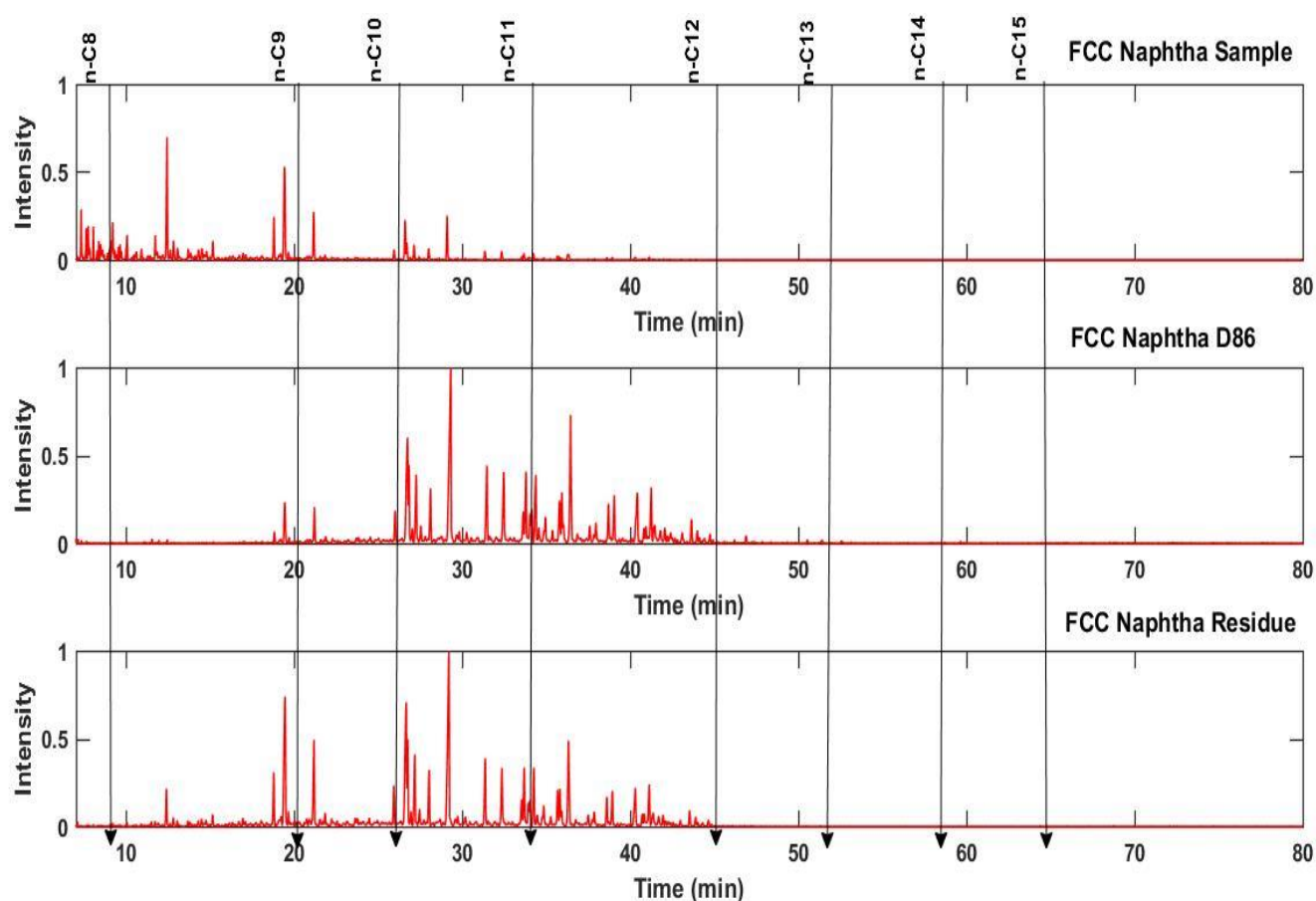
FCC C6+



Εικόνα 21 GC-MS FCC C6+

Το δείγμα του FCC C6+ αποτελείται από ενώσεις με 8 έως 12 άτομα άνθρακα. Είναι, επομένως, ένα «βαρύ» δείγμα. Τα υπολείμματα των δύο μεθόδων αποτελούνται από ενώσεις με 9-16 άτομα άνθρακα. Στο χρωματογράφημα του υπολείμματος FCC C6+ με την νέα μέθοδο εμφανίζονται έντονες μία κορυφή στην αρχή του χρωματογραφήματος που υποδεικνύει μία ένωση με 9 άτομα άνθρακα και μία κορυφή στο τέλος του, που υποδεικνύει μία ένωση με 16 άτομα άνθρακα. Οι κορυφές αυτές δεν είναι τόσο έντονες στο χρωματογράφημα του υπολείμματος που προέρχεται από την κλασική μέθοδο, ωστόσο υπάρχουν και σε αυτό. Είναι αξιοπρόσεκτη η ομοιότητα των χρωματογραφημάτων του υπολείμματος και με τις δύο μεθόδους.

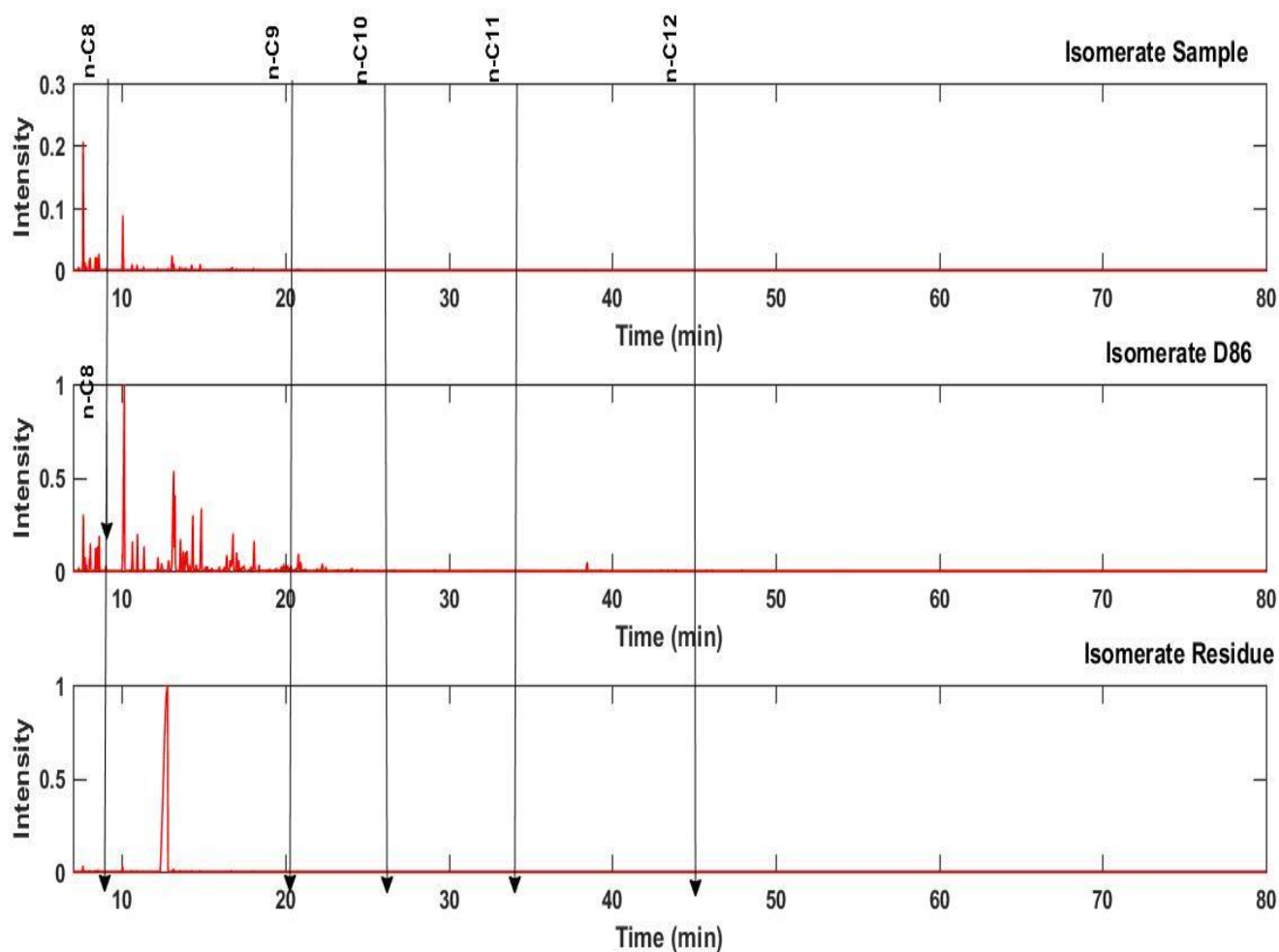
FCC Naphtha



Εικόνα 22 GC-MS FCC Naphtha

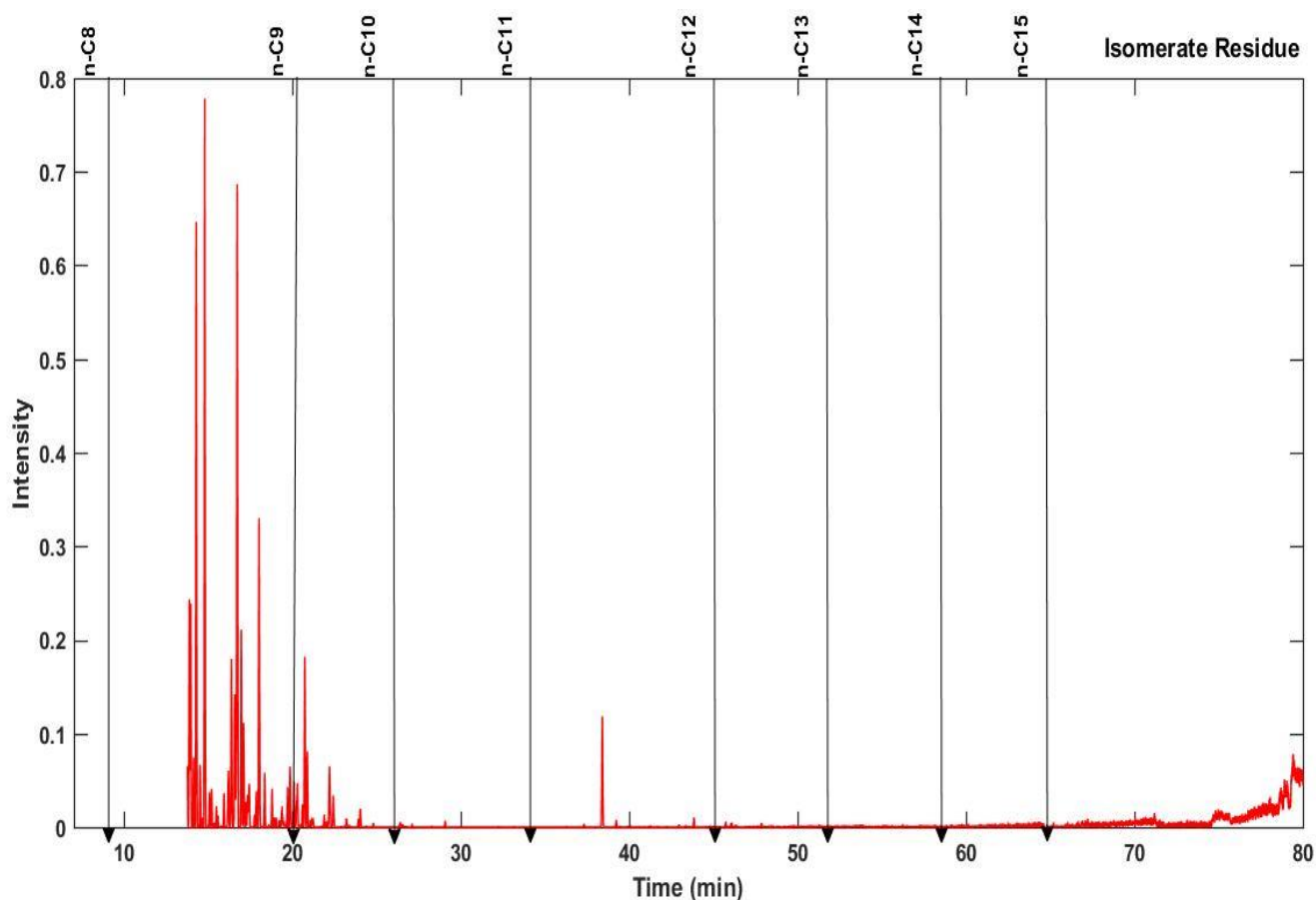
Το δείγμα της FCC Naphtha αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από ολεφίνες και ενώσεις με 5 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Στο υπόλειμμα που προέρχεται από τη νέα μέθοδο φαίνεται ότι υπάρχουν περισσότερες ενώσεις με 9 άτομα άνθρακα απ' ότι στο χρωματογράφημα του υπολείμματος με τη μέθοδο EN ISO 3405, καθώς οι κορυφές σε εκείνη την περιοχή είναι πιο έντονες. Τα υπολείμματα των δύο μεθόδων αποτελούνται από ενώσεις με 9-12 άτομα άνθρακα. Και σε αυτό το δείγμα είναι αξιοπρόσεκτη η ομοιότητα των δύο χρωματογραφημάτων των υπολειμμάτων.

Isomerate



Εικόνα 23 GC-MS Isomerate

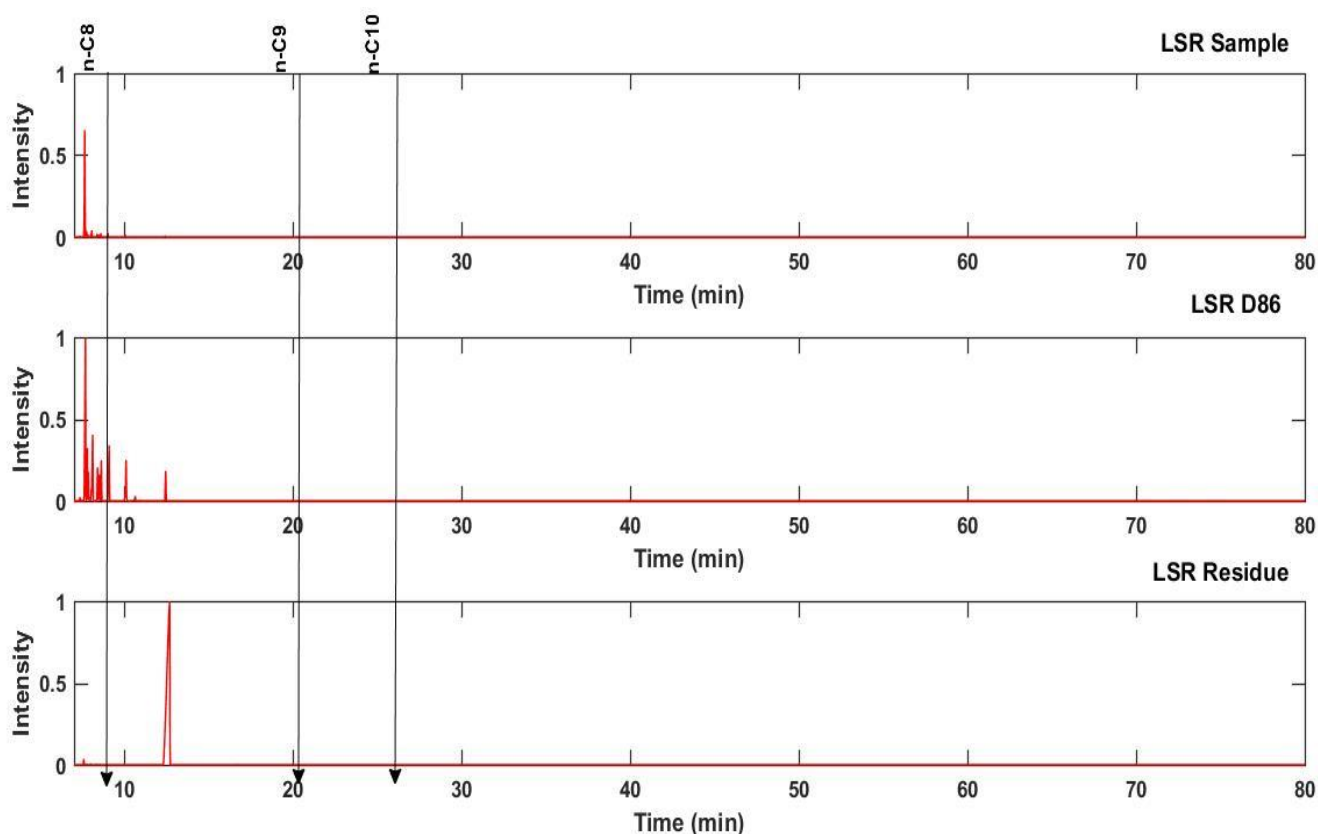
Το Isomerate είναι ένα πτητικό δείγμα, αφού η σύστασή του είναι κυρίως κορεσμένες ενώσεις. Τα συστατικά του είναι κυρίως ενώσεις με 5 έως 9 άτομα άνθρακα. Στο υπόλειμμα από τη μέθοδο EN ISO 3405, εμφανίζονται κυρίως ενώσεις με 7 έως 10 άτομα άνθρακα. Στο χρωματογράφημα του Isomerate Residue ξεχωρίζει η κορυφή του τολουολίου, η οποία υπερκαλύπτει τις άλλες κορυφές. Το τολουόλιο χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή του υπολείμματος στη νέα μέθοδο, διότι το Isomerate, όντας πολύ πτητικό δείγμα, άφησε πολύ μικρή ποσότητα υπολείμματος, η οποία ήταν αδύνατο να συλλεχθεί. Αν δε συμπεριληφθεί η κορυφή του τολουολίου στο χρωματογράφημα, τότε το χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου έχει την ακόλουθη μορφή:



Εικόνα 24 GC-MS Isomerate Residue

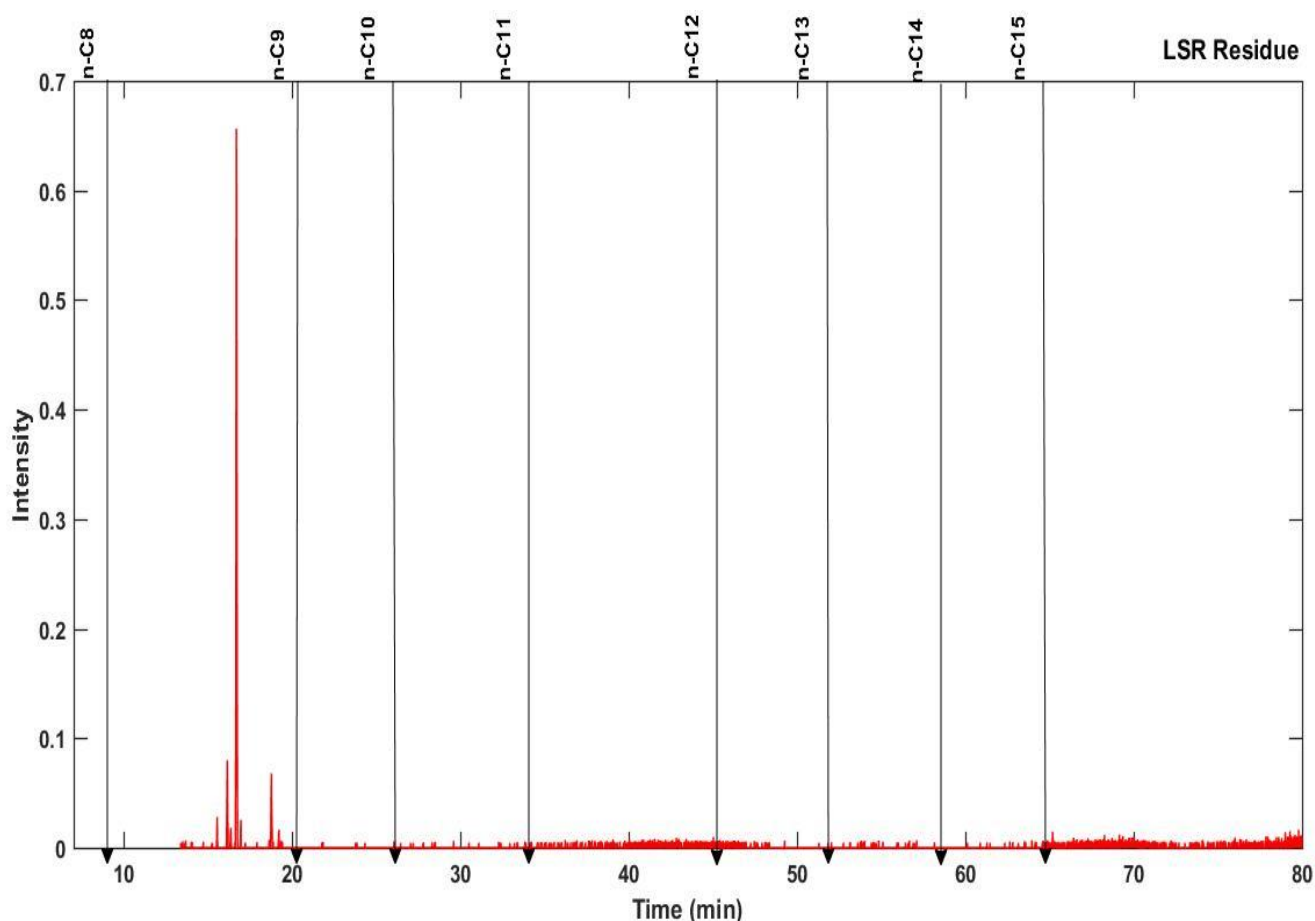
Δε μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τη σύσταση του υπολείμματος της νέας μεθόδου, καθώς για να μην εμφανιστεί η κορυφή του τολουολίου δεν έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά δεδομένα της χρωματογραφικής ανάλυσης. Έτσι, δεν εμφανίζονται ενώσεις με 8 ή λιγότερα άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Από την εικόνα του χρωματογραφήματος που έχει προκύψει, φαίνεται ότι το υπόλειμμα της νέας μεθόδου αποτελείται από ενώσεις με 9 και 10 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Η πυκνή γραμμή στο τέλος του χρωματογραφήματος, μάλλον είναι θόρυβος του οργάνου.

LSR



Εικόνα 25 GC-MS LSR

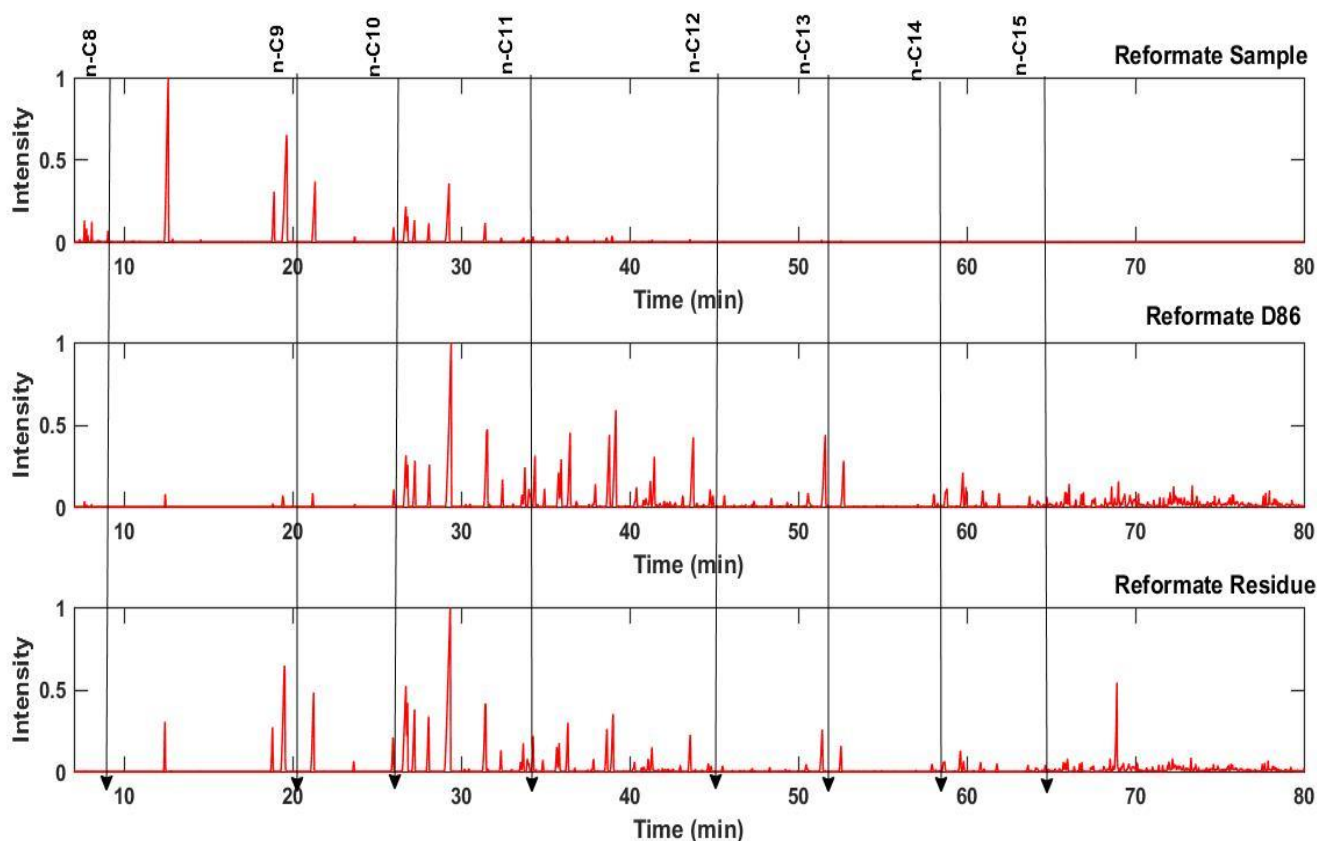
Το LSR είναι ένα πτητικό δείγμα, με πολλά κορεσμένα συστατικά. Αποτελείται από ενώσεις με 5 έως 8 άτομα άνθρακα κυρίως. Το υπόλειμμα του LSR που προκύπτει από την κλασική μέθοδο αποτελείται από ενώσεις με 6 έως 9 άτομα άνθρακα. Στο χρωματογράφημα του LSR Residue ξεχωρίζει η κορυφή του τολουολίου, η οποία υπερκαλύπτει τις άλλες κορυφές. Το τολουόλιο χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή του υπολείμματος στη νέα μέθοδο, διότι το LSR, όντας πολύ πτητικό, άφησε πολύ μικρή ποσότητα υπολείμματος, η οποία ήταν αδύνατο να συλλεχθεί. Εάν δε συμπεριληφθεί η κορυφή του τολουολίου στο χρωματογράφημα, τότε το χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου έχει την ακόλουθη μορφή:



Εικόνα 26 GC-MS LSR Residue

Δε μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τη σύσταση του υπολείμματος της νέας μεθόδου, καθώς για να μην εμφανιστεί η κορυφή του τολουολίου δεν έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά δεδομένα της χρωματογραφικής ανάλυσης. Έτσι, δεν εμφανίζονται ενώσεις με 8 ή λιγότερα άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Από την εικόνα του χρωματογραφήματος που έχει προκύψει, φαίνεται ότι το υπόλειμμα της νέας μεθόδου αποτελείται από ενώσεις με 9 και 10 άτομα άνθρακα. Η πυκνή γραμμή κατά τη διάρκεια του χρωματογραφήματος, ενδέχεται να είναι θόρυβος του οργάνου.

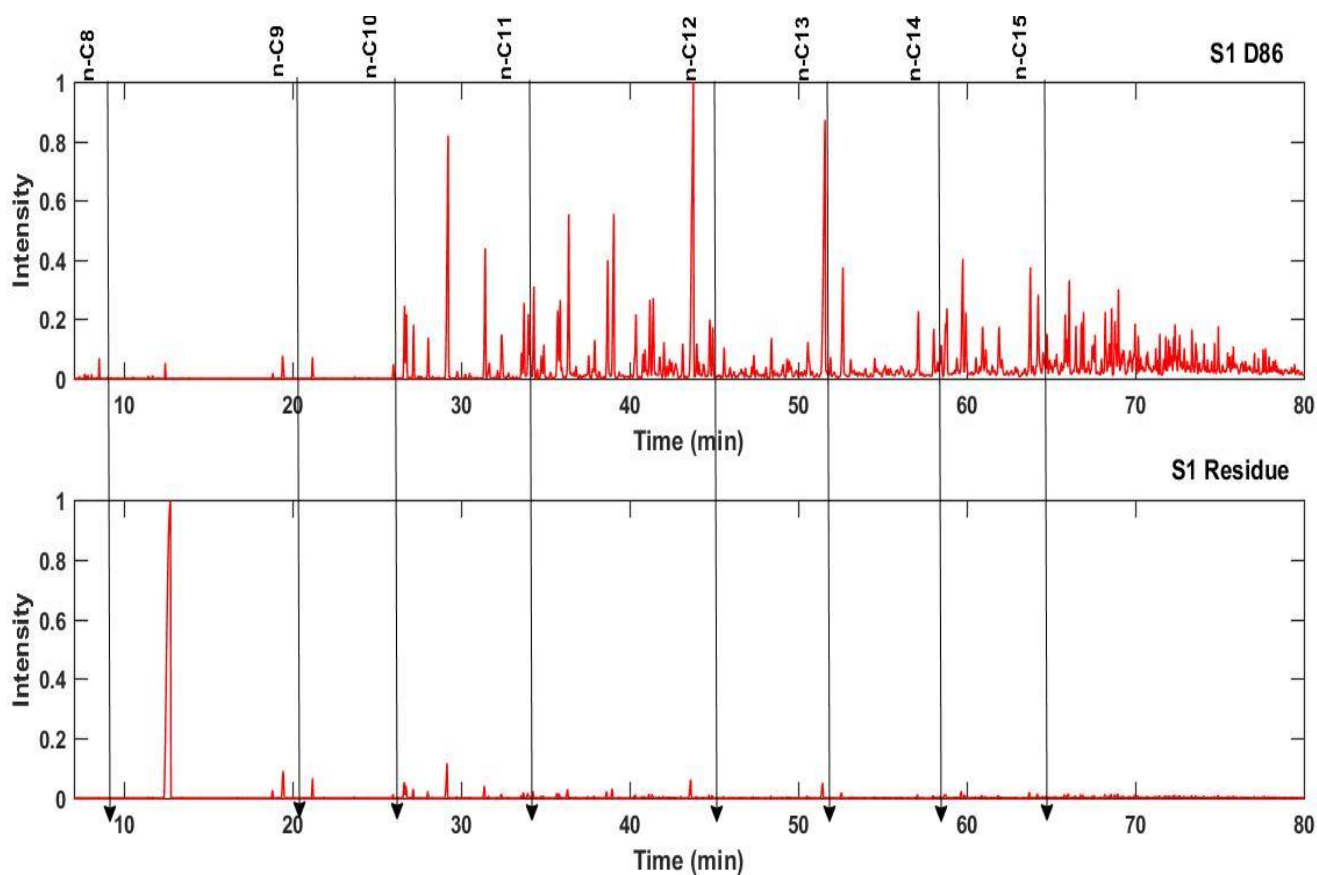
Reformate



Εικόνα 27 GC-MS Reformate

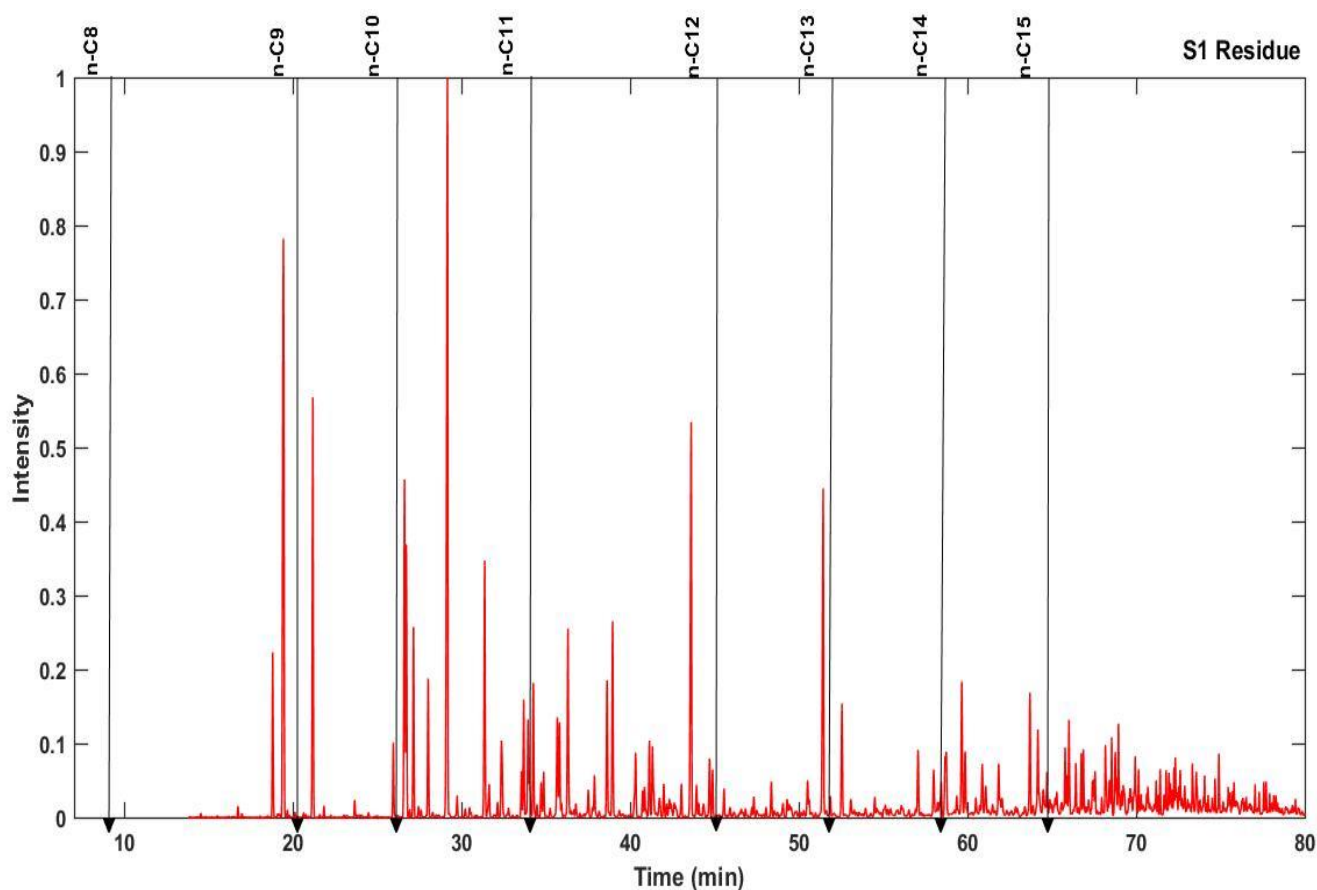
Το Reformate είναι ένα δείγμα πλούσιο σε αρωματικά και αποτελείται από ενώσεις με 5 έως και 12 άνθρακα. Επομένως, είναι φυσικό το υπόλειμμα και των δύο μεθόδων να περιέχει και βαρύτερες ενώσεις με περισσότερα από 15 άτομα άνθρακα συγκριτικά με τα προηγούμενα δείγματα. Για την ακρίβεια, εμφανίζονται ενώσεις με περισσότερα από 18 άτομα άνθρακα. Στο χρωματογράφημα του υπολείμματος του Reformate με την κλασική μέθοδο εμφανίζονται έντονες κορυφές στην περιοχή που εκλύονται ενώσεις με 10, 11 και 12 άτομα άνθρακα, ενώ είναι αρκετά πυκνές οι κορυφές στο τέλος του χρωματογραφήματος όπου βρίσκονται ενώσεις με πάνω από 15 άτομα άνθρακα. Παρόμοια εικόνα δίνει το χρωματογράφημα του υπολείμματος με την νέα μέθοδο. Διαφέρει στο ότι περιέχει ενώσεις με 9 άτομα άνθρακα, κορυφές που δεν υπήρχαν στο χρωματογράφημα του υπολείμματος που προκύπτει από την κλασική μέθοδο. Τέλος, είναι ασθενέστερες οι κορυφές στο τέλος του χρωματογραφήματος.

S1



Εικόνα 28 GC-MS S1

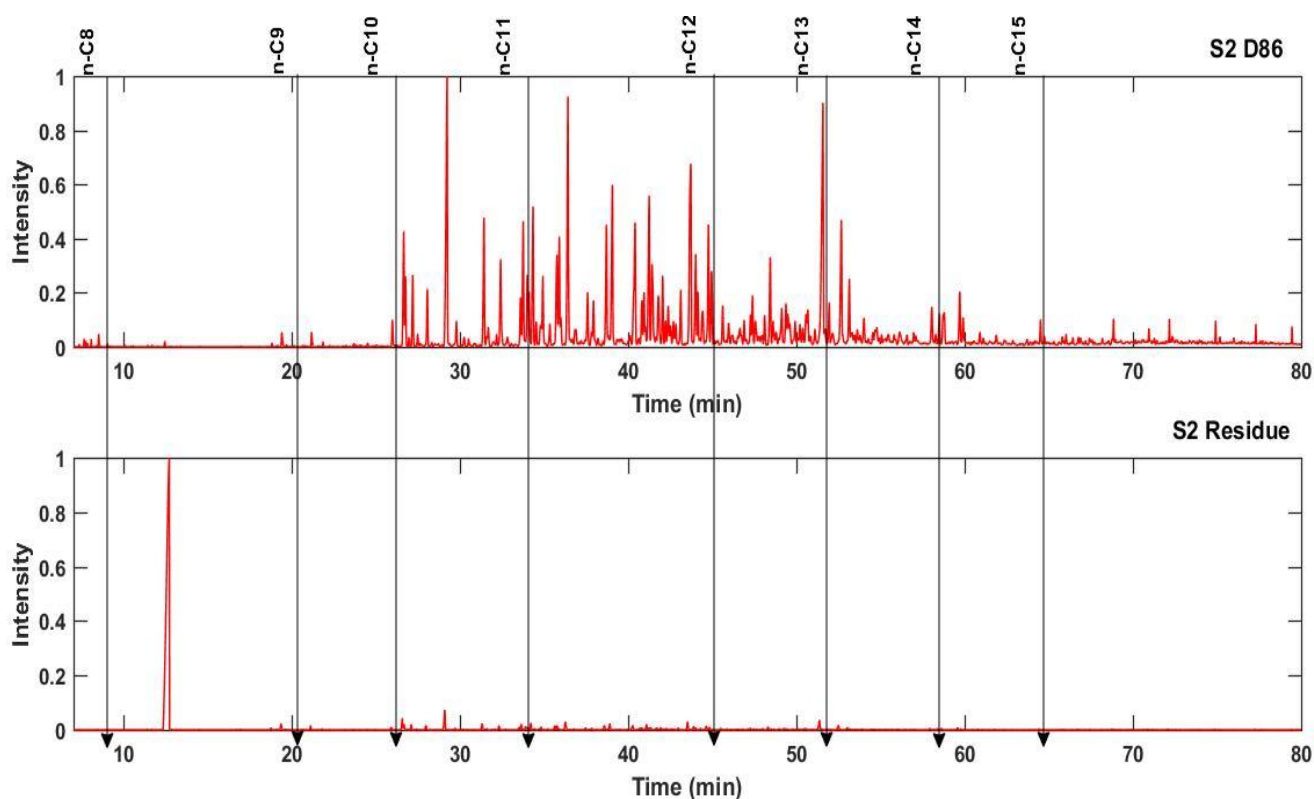
Στα δείγματα S1 και S2 έγινε χρωματογραφική ανάλυση και σύγκριση μόνο των υπολειμμάτων που προέκυψαν με τις δύο μεθόδους. Το υπόλειμμα που προκύπτει με την κλασική μέθοδο παρουσιάζει μία συνηθισμένη εικόνα. Τα ελαφρύτερα συστατικά έχουν εξατμιστεί, οπότε δεν εμφανίζονται έντονες κορυφές στην περιοχή που εκλούνται ενώσεις με 8 και 9 άτομα άνθρακα. Αντίθετα, διαγράφονται έντονες κορυφές στη μέση το χρωματογράφημα και πυκνές κορυφές στο τέλος του. Στο υπόλειμμα του S1 με την κλασική μέθοδο εμφανίζονται ενώσεις με περισσότερα από 18 άτομα άνθρακα. Στο χρωματογράφημα του υπολείμματος S1 που προκύπτει από την νέα μέθοδο ξεχωρίζει η κορυφή του τολουολίου που χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή του υπολείμματος, η οποία υπερκαλύπτει τις άλλες κορυφές. Αν δε συμπεριληφθεί η κορυφή του τολουολίου στο χρωματογράφημα, τότε το χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου έχει την ακόλουθη μορφή:



Εικόνα 29 GC-MS S1 Residue

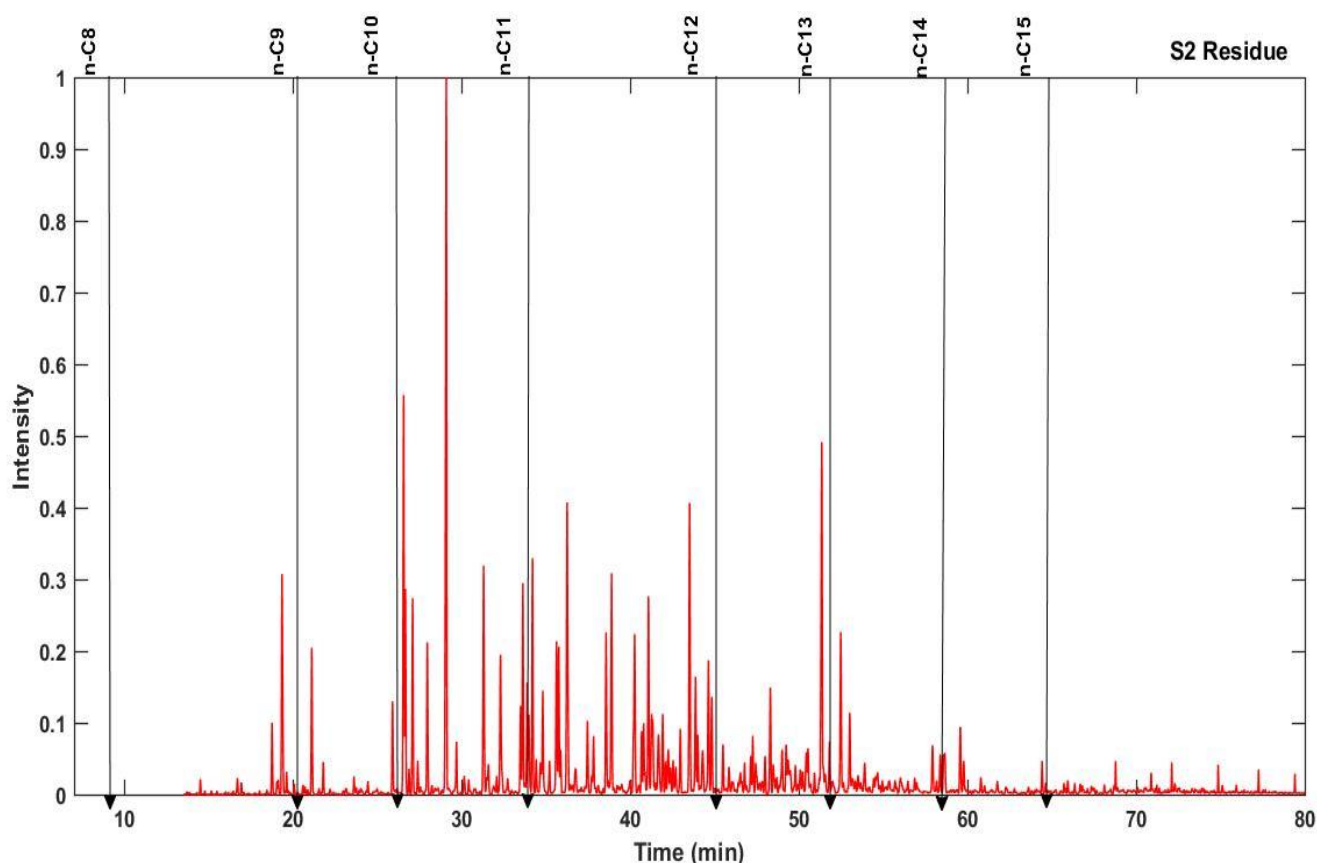
Δε μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τη σύσταση του υπολείμματος της νέας μεθόδου, καθώς για να μην εμφανιστεί η κορυφή του τολουολίου δεν έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά δεδομένα της χρωματογραφικής ανάλυσης. Έτσι, δεν εμφανίζονται ενώσεις με 8 ή λιγότερα άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Από την εικόνα του χρωματογραφήματος που έχει προκύψει, φαίνεται ότι το υπόλειμμα της νέας μεθόδου αποτελείται από ενώσεις με περισσότερα από 9 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Τα υπολείμματα των δύο μεθόδων παρουσιάζουν παρόμοια εικόνα. Το υπόλειμμα της νέας μεθόδου φαίνεται να έχει συγκρατήσει περισσότερες «ελαφριές» ενώσεις, σε σχέση με το υπόλειμμα της κλασσικής μεθόδου, όπου οι ενώσεις αυτές έχουν εξατμιστεί. Έντονες είναι οι κορυφές των ενώσεων με 9 έως 13 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, ενώ εμφανίζονται πυκνές κορυφές στο τέλος του χρωματογραφήματος.

S2



Εικόνα 30 GC-MS S2

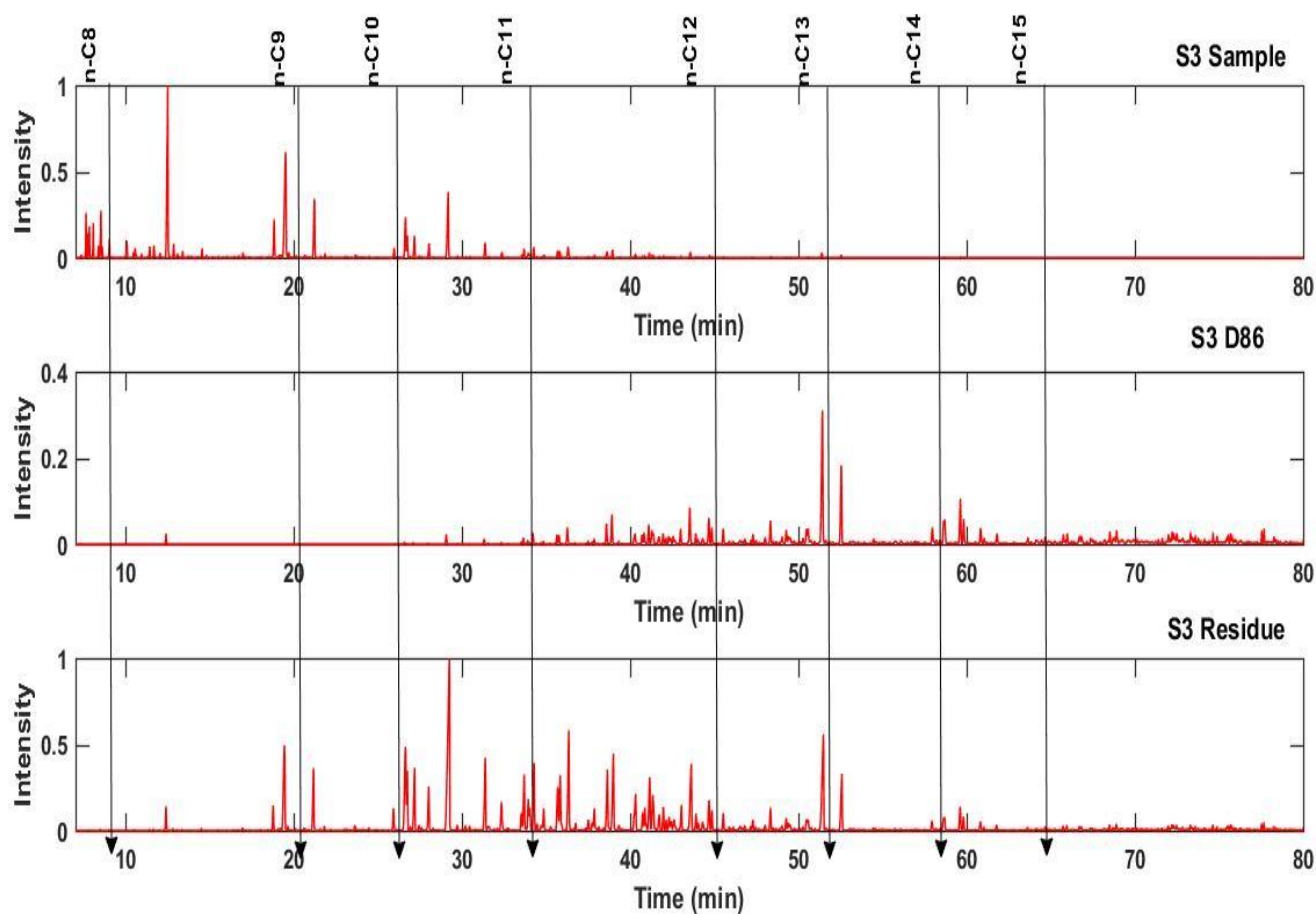
Στο υπόλειμμα που προκύπτει με την κλασσική μέθοδο, τα ελαφρύτερα συστατικά φαίνεται ότι έχουν εξατμιστεί. Το υπόλειμμα συνιστάται κυρίως από ενώσεις με 10 έως 14 άτομα άνθρακα. Σημαντική είναι και η παρουσία βαρύτερων ενώσεων, καθώς οι κορυφές στο τέλος του χρωματογραφήματος δεν είναι αμελητέες. Στο χρωματογράφημα του υπολείμματος S2 που προκύπτει από την νέα μέθοδο ξεχωρίζει η κορυφή του τολουολίου που χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή του υπολείμματος, η οποία υπερκαλύπτει τις άλλες κορυφές. Αν δε συμπεριληφθεί η κορυφή του τολουολίου στο χρωματογράφημα, τότε το χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου έχει την ακόλουθη μορφή:



Εικόνα 31 GC-MS S2 Residue

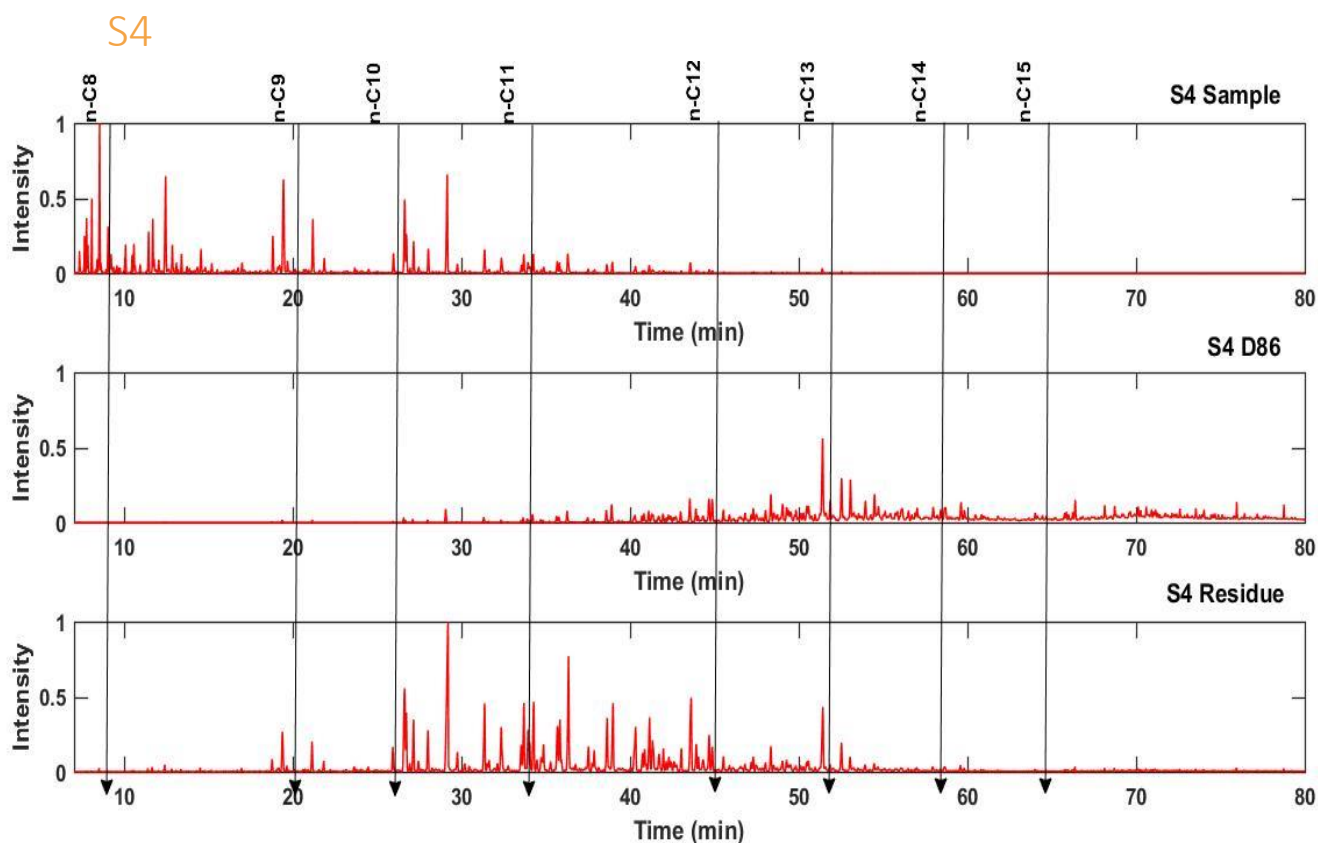
Δε μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τη σύσταση του υπολείμματος της νέας μεθόδου, καθώς για να μην εμφανιστεί η κορυφή του τολουολίου δεν έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά δεδομένα της χρωματογραφικής ανάλυσης. Έτσι, δεν εμφανίζονται ενώσεις με 8 ή λιγότερα άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Από την εικόνα του χρωματογραφήματος που έχει προκύψει, φαίνεται ότι το υπόλειμμα της νέας μεθόδου αποτελείται από ενώσεις με περισσότερα από 9 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Τα υπολείμματα των δύο μεθόδων παρουσιάζουν παρόμοια εικόνα. Το υπόλειμμα της νέας μεθόδου φαίνεται να έχει συγκρατήσει περισσότερες «ελαφριές» ενώσεις, σε σχέση με το υπόλειμμα της κλασικής μεθόδου, όπου οι ενώσεις αυτές έχουν εξατμιστεί. Έντονες είναι οι κορυφές των ενώσεων με 9 έως 13 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, ενώ εμφανίζονται πυκνές κορυφές στο τέλος του χρωματογραφήματος.

S3



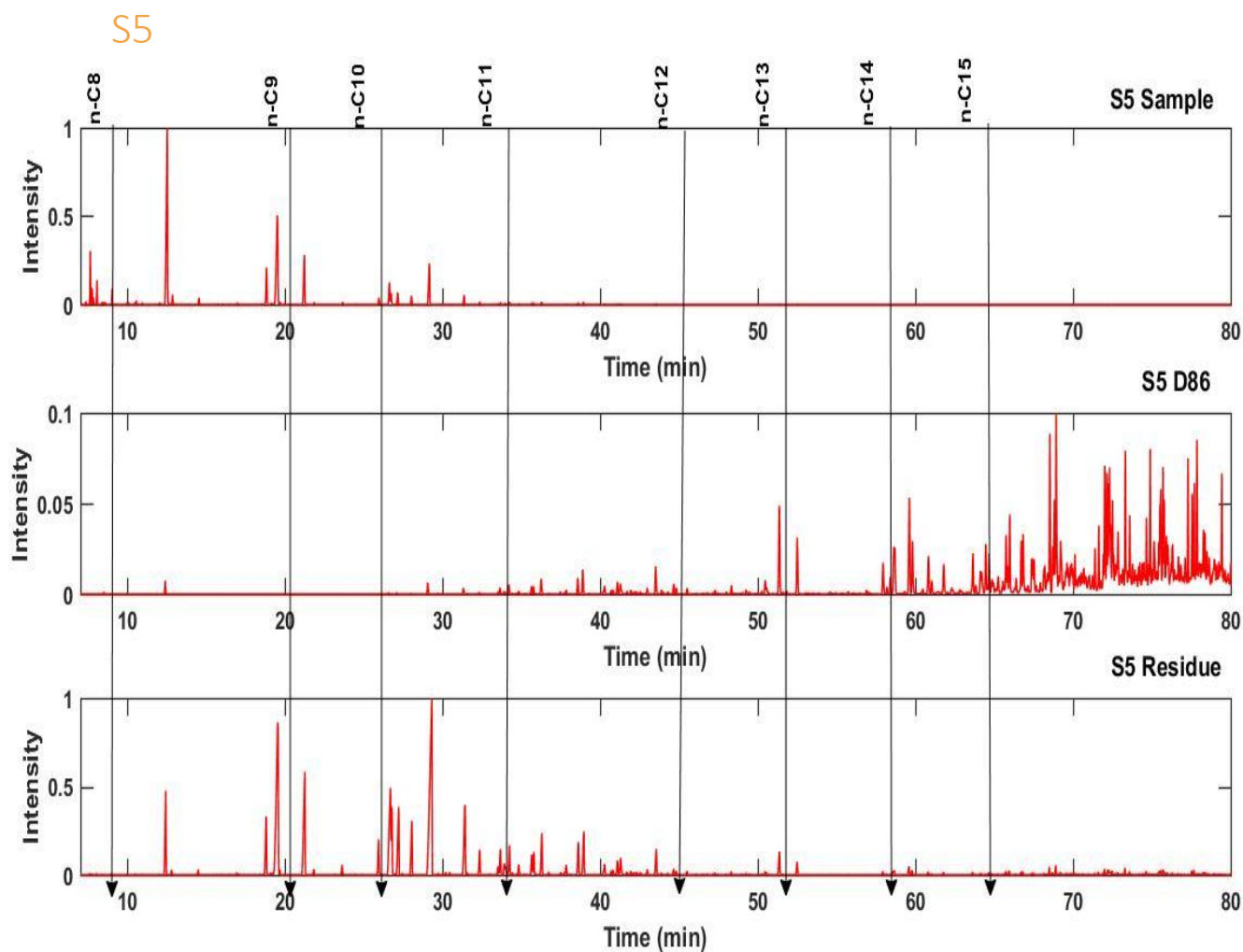
Εικόνα 32 GC-MS S3

Το χρωματογράφημα του δείγματος S3 μοιάζει αρκετά με αυτό του δείγματος FCC Naphtha. Συνιστάται από ενώσεις με 5 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Τα χρωματογραφήματα των υπολειμμάτων δεν εμφανίζουν παρόμοια εικόνα. Στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της μεθόδου EN ISO 3405 φαίνεται ότι αποτελείται από βαρύτερα συστατικά σε σχέση με αυτό της νέας μεθόδου. Έτσι, το υπόλειμμα της κλασικής μεθόδου αποτελείται από ενώσεις με περισσότερα από 11 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Αντίθετα, στο υπόλειμμα της νέας μεθόδου εμφανίζονται ενώσεις με 9 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, ενώ σε μικρότερο βαθμό εμφανίζονται βαρύτερες ενώσεις.



Εικόνα 33 GC-MS S4

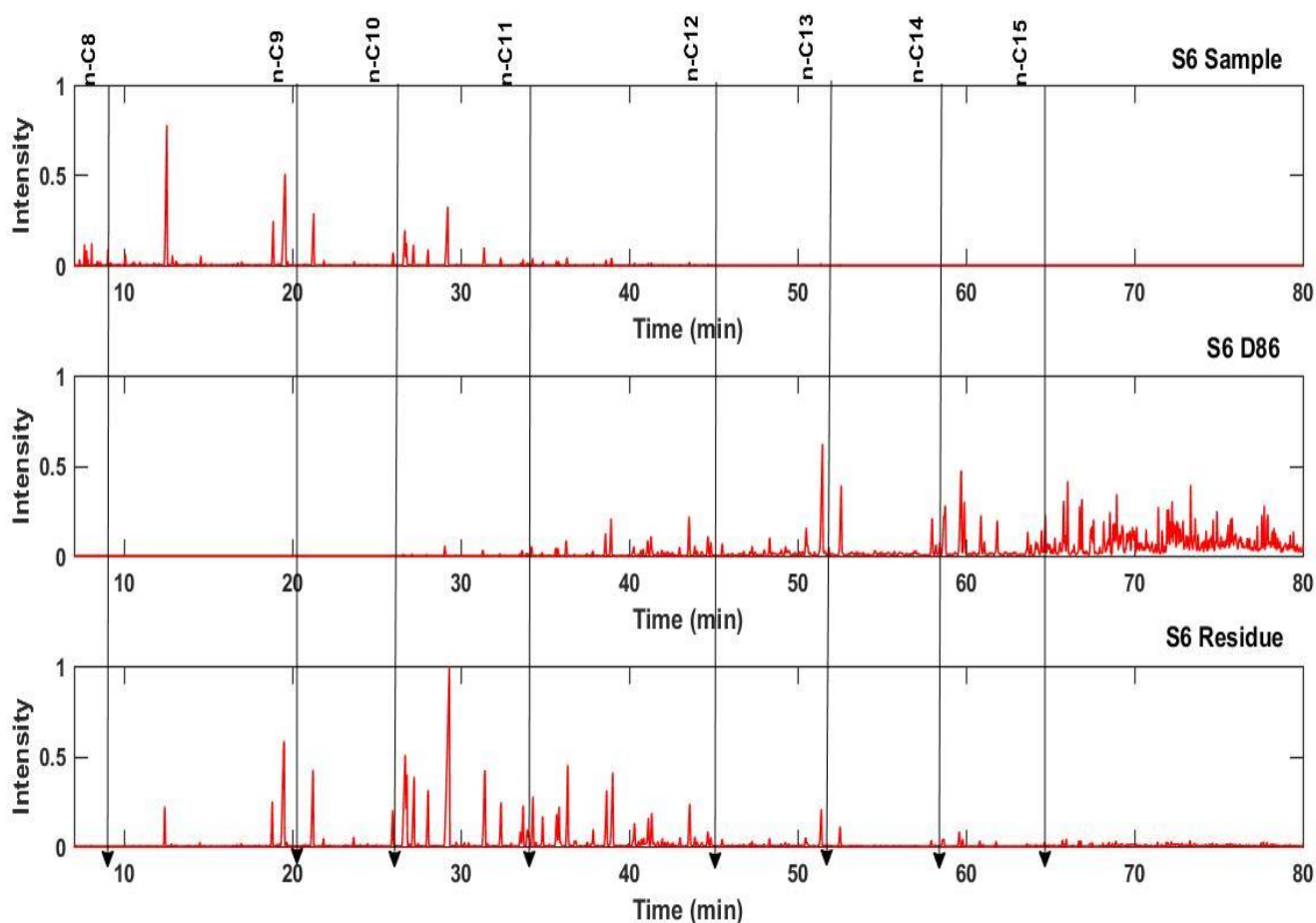
Το δείγμα S4 αποτελείται από ενώσεις με 5 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Τα χρωματογραφήματα των υπολειμμάτων παρουσιάζουν παρόμοια εικόνα με αυτή του δείγματος S3. Δηλαδή, το υπόλειμμα της κλασικής μεθόδου αποτελείται από βαρύτερες ενώσεις με περισσότερα από 12 άτομα άνθρακα. Αντίθετα, στο υπόλειμμα της νέας μεθόδου εμφανίζονται ενώσεις με 9 έως 14 άτομα άνθρακα. Παρατηρείται, λοιπόν, αναντιστοιχία μεταξύ της σύστασης των δύο υπολειμμάτων, η οποία επιβεβαιώνεται και στην ποσοτική ανάλυση των χρωματογραφημάτων.



Εικόνα 34 GC-MS S5

Το δείγμα S5 αποτελείται από ενώσεις με 7 έως 11 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, κυρίως παραφίνες και αρωματικά. Τα υπολείμματα των δύο μεθόδων δεν εμφανίζουν παρόμοια εικόνα. Το υπόλειμμα της νέας μεθόδου αποτελείται από ενώσεις με 8 έως 13 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, καθώς και από μερικές βαρύτερες ενώσεις. Στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της κλασσικής μεθόδου εμφανίζονται πυκνές κορυφές στο τέλος του χρωματογραφήματος. Επιπλέον, το σήμα από το χρωματογράφο είναι πολύ ασθενές, καθώς ο άξονας y (Intensity) λαμβάνει τιμές από το 0-0,1, ενώ στα υπόλοιπα χρωματογραφήματα λαμβάνει τιμές από το 0-1. Το υπόλειμμα της κλασσικής μεθόδου ήταν χωρισμένο σε δύο φάσεις και σε αυτό μπορεί να οφείλεται η μορφή του χρωματογραφήματος. Επομένως, δεν εξάγονται ασφαλή συμπεράσματα για τη σύσταση του υπολείμματος της EN ISO 3405 για το συγκεκριμένο δείγμα.

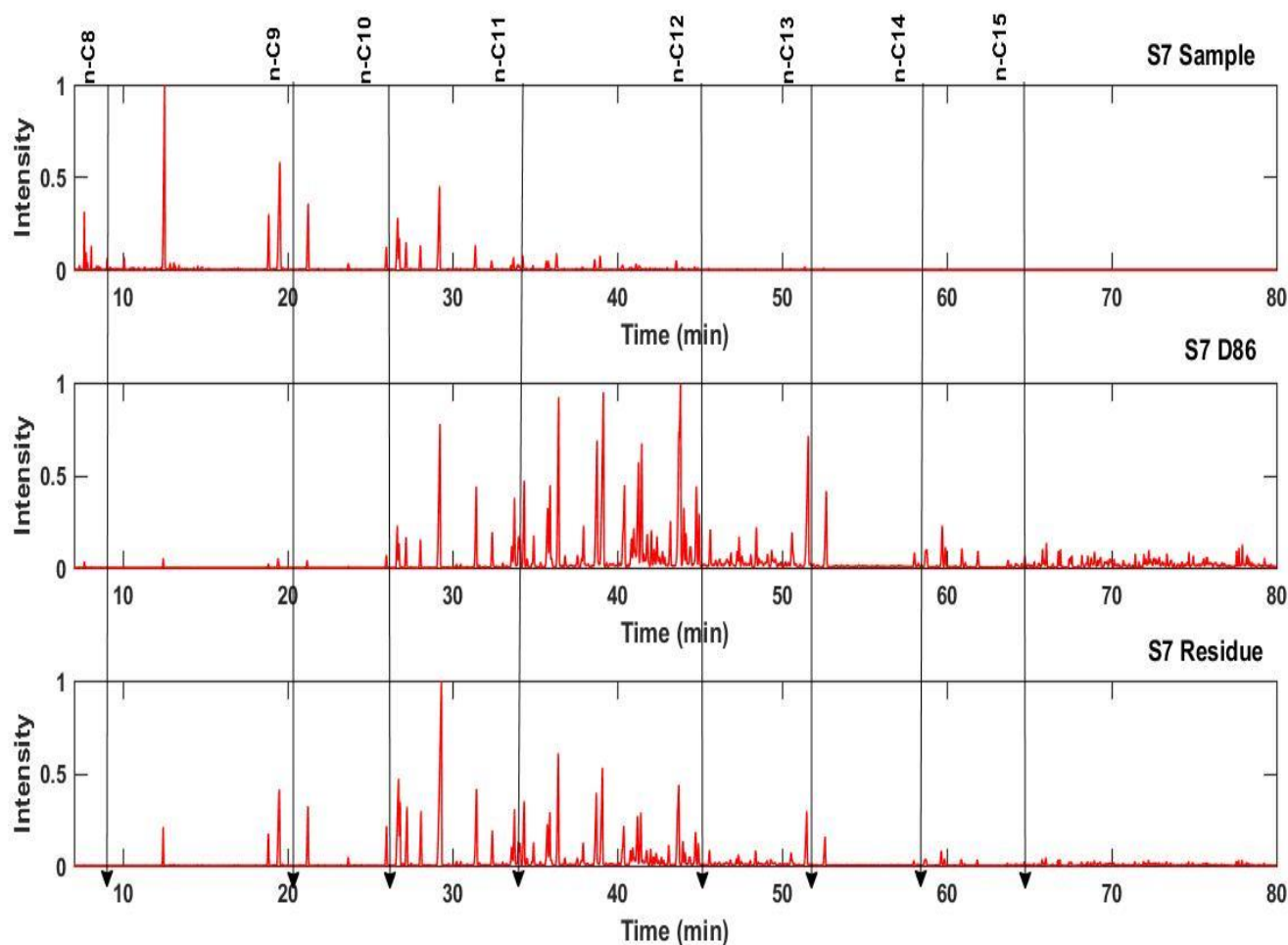
S6



Εικόνα 35 GC-MS S6

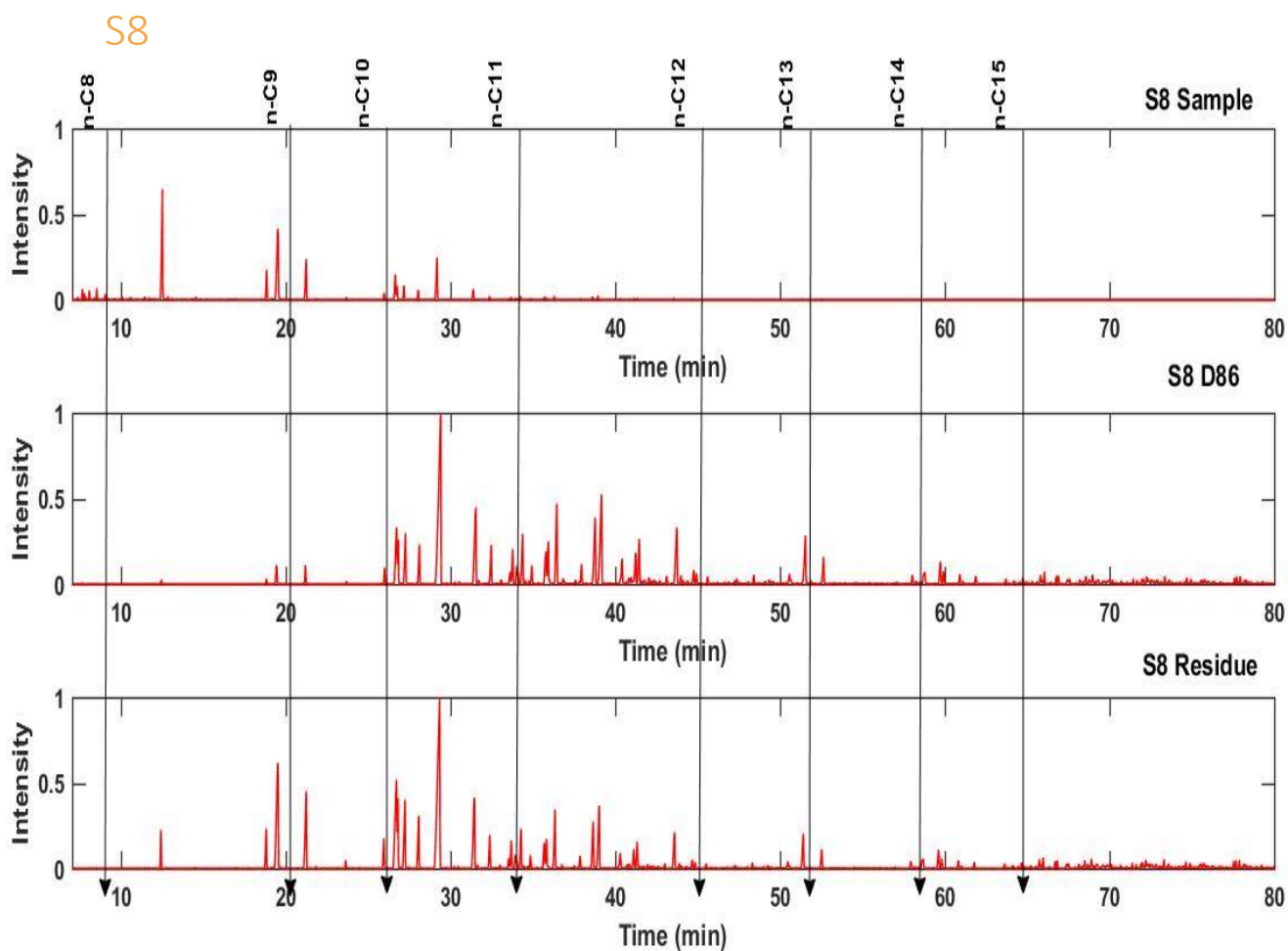
Το δείγμα S6 αποτελείται από ενώσεις με 5 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Τα χρωματογραφήματα των υπολειμμάτων των δύο μεθόδων παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές. Το υπόλειμμα της μεθόδου EN ISO 3405 παρουσιάζει πλήθος «βαριών» συστατικών, καθώς οι κορυφές μετά τη γραμμή του κανονικού δεκαπεντανίου είναι πολύ πυκνές. Αποτελείται από ενώσεις με περισσότερους από 12 άνθρακες στο μόριό τους. Αντίθετα, το υπόλειμμα της νέας μεθόδου περιέχει ενώσεις με 9 έως 12 άτομα στο μόριό τους. Εντοπίστηκαν και σε πολύ μικρότερο βαθμό πιο βαριές ενώσεις, όπως επιβεβαιώνεται και από τα ποσοτικά δεδομένα που παρουσιάζονται παρακάτω.

S7



Εικόνα 36 GC-MS S7

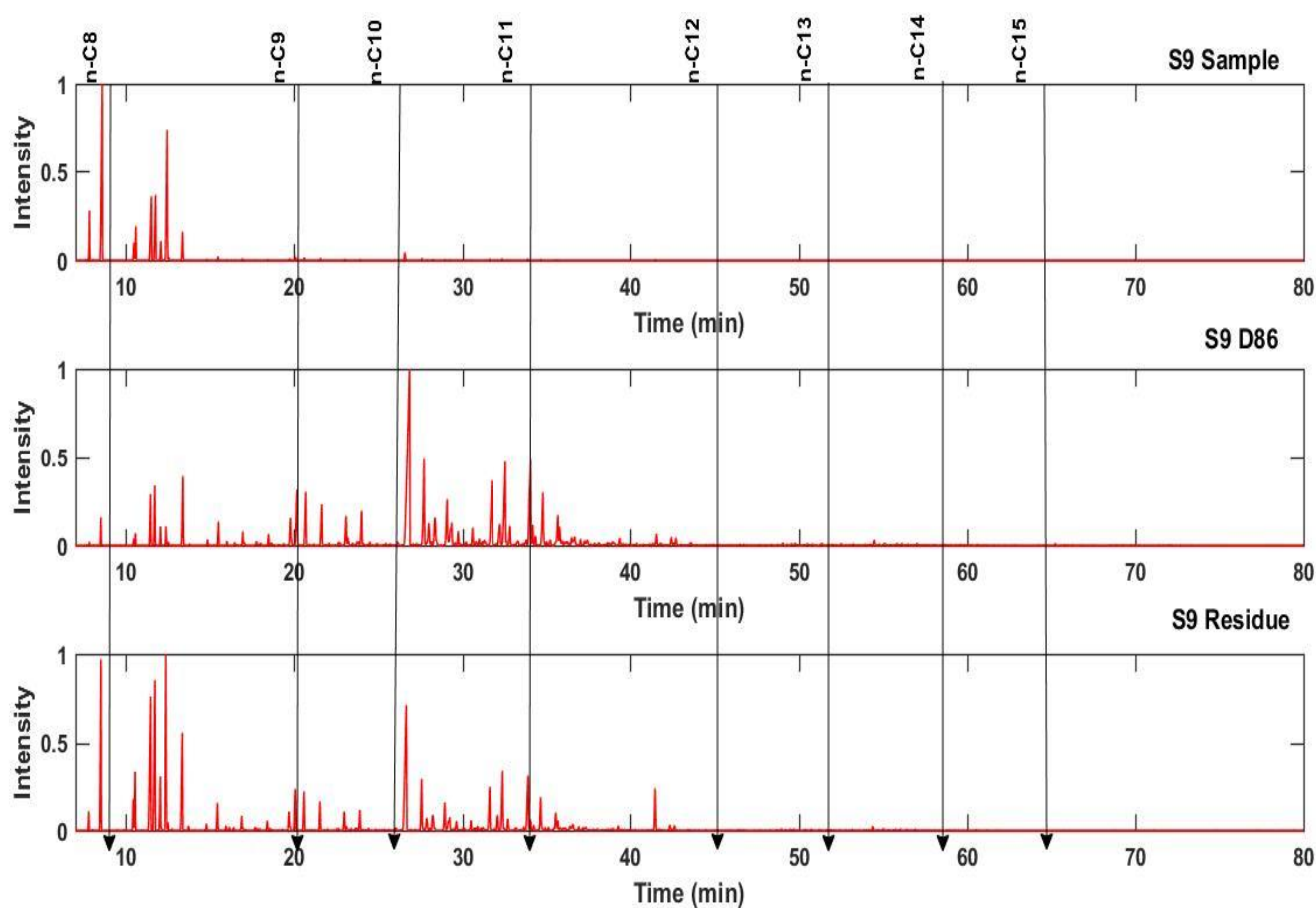
Το δείγμα του S7 αποτελείται από ενώσεις με 5 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της μεθόδου EN ISO 3405 ξεχωρίζουν οι κορυφές των ενώσεων με 12 άτομα άνθρακα. Συνολικά, το υπόλειμμα συνιστάται από ενώσεις με περισσότερα από 10 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Πυκνές είναι και οι κορυφές στο τέλος του χρωματογραφήματος, σε αντίθεση με το χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου. Στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου υπάρχουν κορυφές κοντά στη γραμμή του κανονικού εννεανίου, που υποδηλώνουν την ύπαρξη των αντίστοιχων ενώσεων. Έντονες είναι και οι κορυφές των μεσαίων κλασμάτων, δηλαδή των ενώσεων με 10 έως 13 άτομα άνθρακα.



Εικόνα 37 GC-MS S8

Το δείγμα S8 αποτελείται από ενώσεις με 5 έως 10 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Τα χρωματογραφήματα των υπολειμμάτων των δύο μεθόδων παρουσιάζουν παρόμοια εικόνα. Συνίστανται από ενώσεις με περισσότερα από 9 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Πιο έντονες κορυφές εμφανίζονται στο χρονικό διάστημα που εκλύονται οι ενώσεις με 10 και 11 μόρια άνθρακα στο μόριό τους.

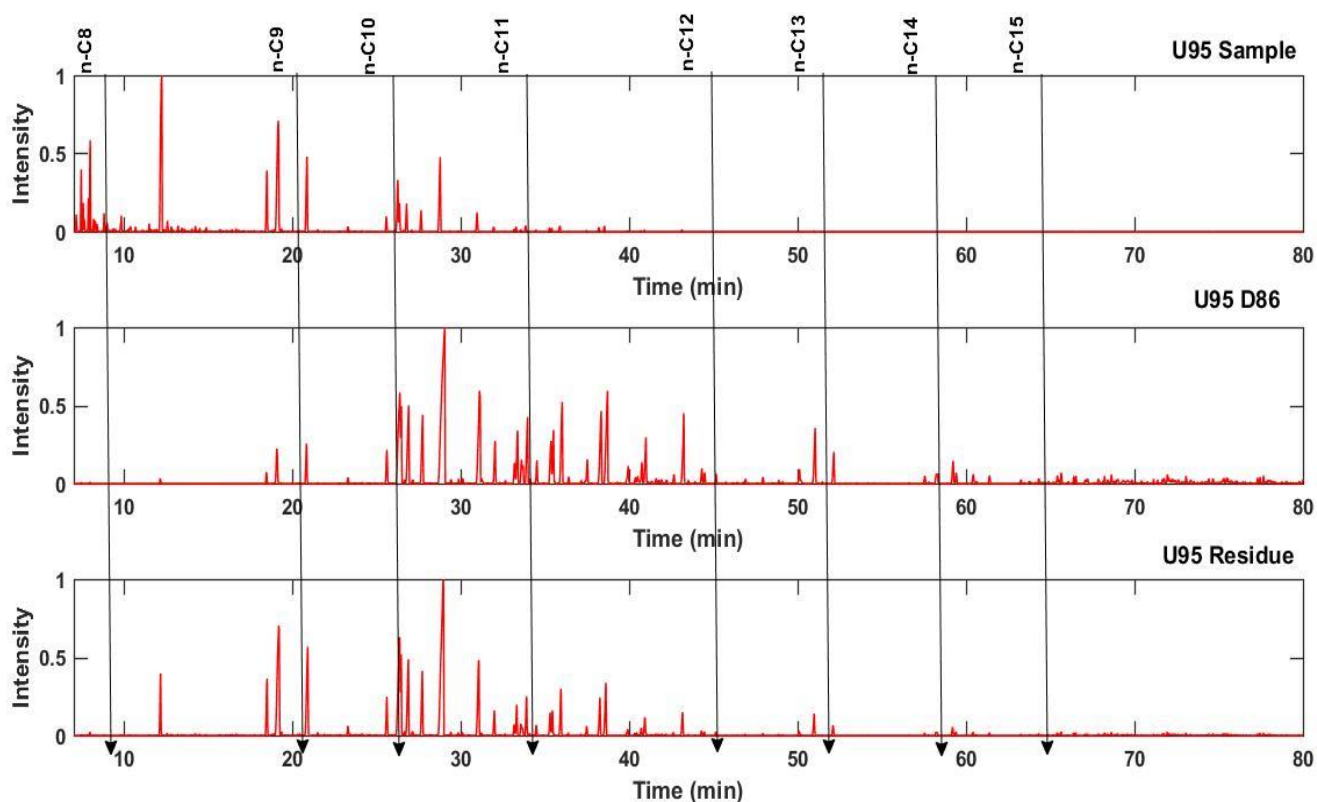
S9



Εικόνα 38 GC-MS S9

Το δείγμα S9 είναι ένα ιδιαίτερο δείγμα με πολύ υψηλό αριθμό κορεσμένων και λίγα αρωματικά. Επομένως, είναι πολύ πτητικό και αποτελείται από ενώσεις με 5 έως 9 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Στα χρωματογραφήματα των υπολειμμάτων των δύο μεθόδων εμφανίζονται ελαφριές ενώσεις, κάτι το οποίο δε θα έπρεπε να συμβαίνει, καθώς ενώσεις με 7 και 8 άτομα άνθρακα λογικό θα ήταν να έχουν εξατμιστεί. Αυτό παρατηρείται εντονότερα στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου. Τα υπολείμματα των ενώσεων των δύο μεθόδων αποτελούνται από ενώσεις με 7 έως 12 άτομα ανθράκων στο μόριό τους.

U95

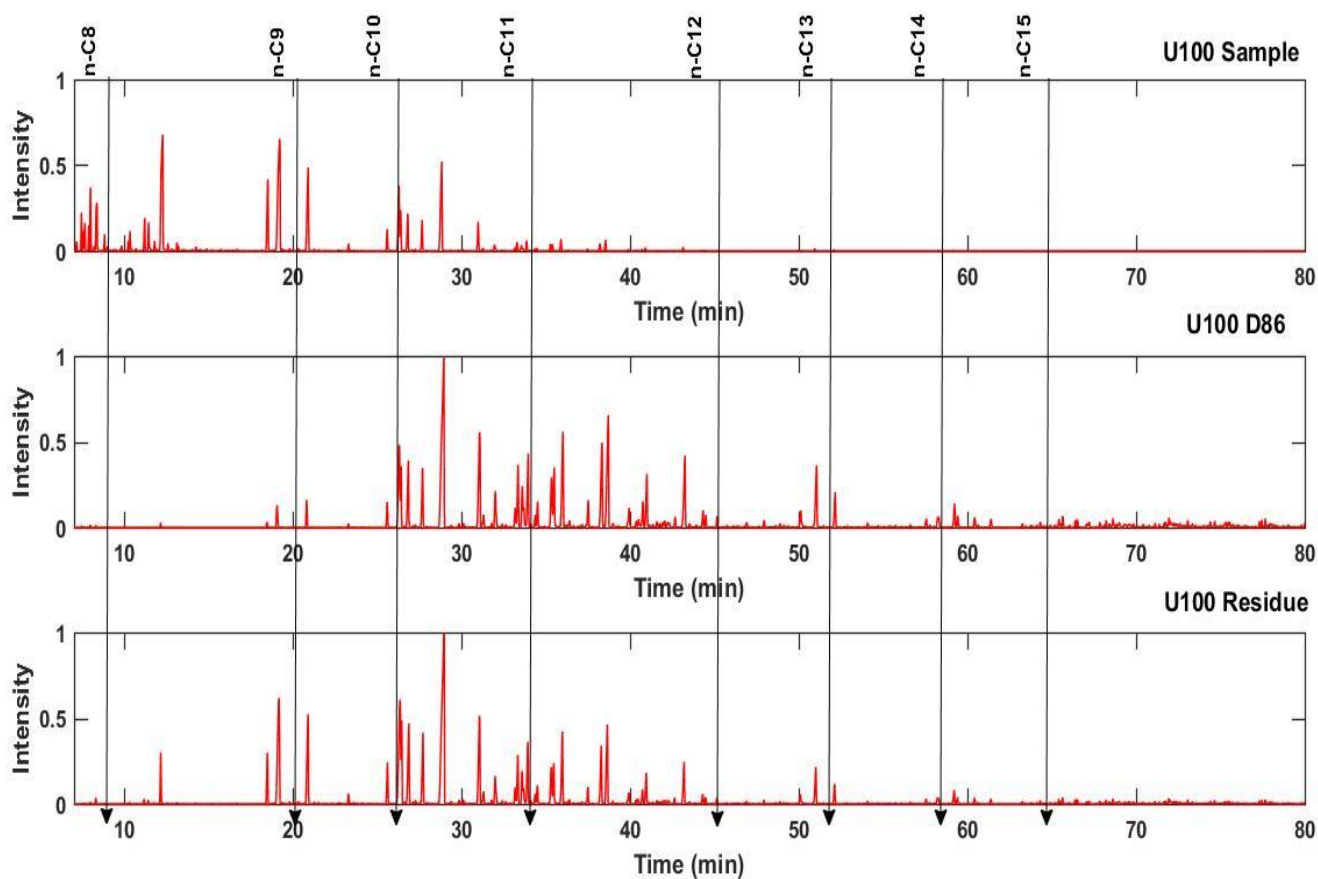


Εικόνα 39 GC-MS U95

Οι δύο βενζίνες της ελληνικής αγοράς είναι ίσως τα πιο ενδιαφέροντα δείγματα, ως αντιπροσωπευτικά της ελληνικής αγοράς.

Η πρώτη βενζίνη με αριθμό οκτανίου 95 αποτελείται από ένα πλήθος ενώσεων με 5 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Τα χρωματογραφήματα των υπολειμμάτων των δύο μεθόδων εμφανίζουν παρόμοια εικόνα. Αποτελούνται από ενώσεις με περισσότερα από 9 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Η διαφορά τους έγκειται στο ότι στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της κλασικής μεθόδου φαίνονται κορυφές «βαριών» ενώσεων στο τέλος του χρωματογραφήματος, που δεν είναι τόσο ορατές στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου. Αντίθετα, στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου εμφανίζονται πιο ψηλές κορυφές κοντά στη γραμμή του κανονικού εννεανίου.

U100



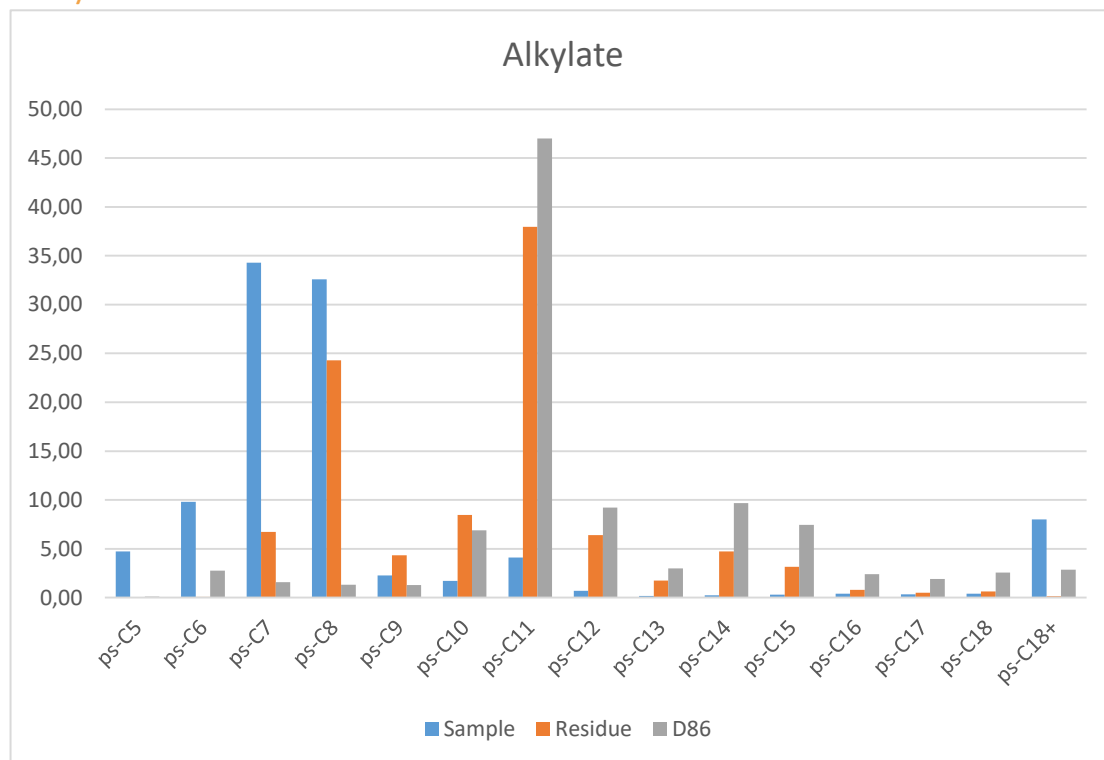
Εικόνα 40 GC-MS U100

Παρόμοια εικόνα με αυτή της βενζίνης με αριθμό οκτανίου 95, παρουσιάζει και η αμόλυβδη βενζίνη με αριθμό οκτανίου 100. Έτσι, και αυτή αποτελείται από ένα πλήθος ενώσεων με 5 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Τα χρωματογραφήματα των υπολειμμάτων των δύο μεθόδων εμφανίζουν παρόμοια εικόνα. Αποτελούνται από ενώσεις με περισσότερα από 9 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Η διαφορά τους έγκειται στο ότι στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της κλασικής μεθόδου φαίνονται κορυφές «βαριών» ενώσεων στο τέλος του χρωματογραφήματος, που δεν είναι τόσο ορατές στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου. Αντίθετα, στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου εμφανίζονται πιο ψηλές κορυφές κοντά στη γραμμή του κανονικού εννεανίου.

Ποσοτικά διαγράμματα

Τα δεδομένα για την ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων και των υπολειμμάτων που προκύπτουν με τις δύο μεθόδους συλλέχθηκαν μετά από ανάλυσή τους με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή FID. Ως ps-Cx σημειώνεται η ομάδα των ενώσεων με x άτομα άνθρακα στο μόριό τους.

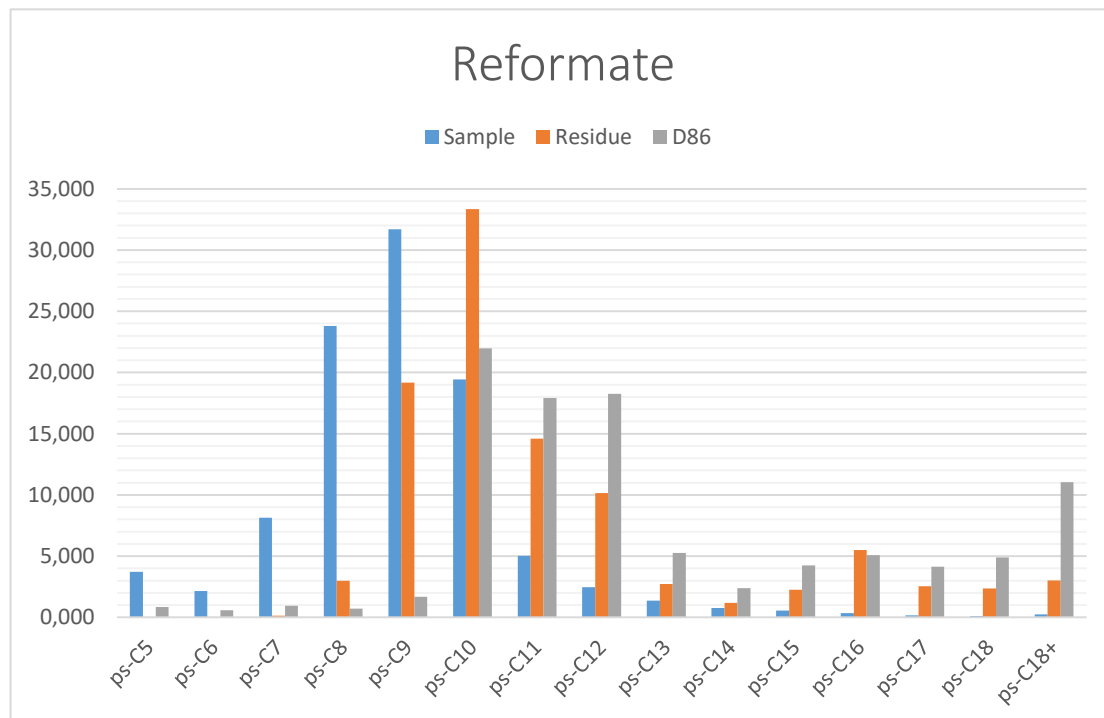
Alkylate



Το Alkylate αποτελείται κυρίως από ενώσεις με 7 και 8 άτομα άνθρακα σε ποσοστό 67%. Αίσθηση προκαλεί το σημαντικό ποσοστό (8%) ενώσεων με περισσότερα από 18 άτομα άνθρακα στο δείγμα, ένδειξη η οποία μπορεί να οφείλεται σε κάποια ουσία που είχε μείνει στη στήλη. Το υπόλειμμα που προκύπτει από την κλασική μέθοδο αποτελείται σχεδόν κατά το ήμισυ (47%) από ενώσεις με 11 άτομα άνθρακα στο μόριό τους και σε σημαντικό ποσοστό από ενώσεις με 10, 12, 14 και 15 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Ομοίως, και το υπόλειμμα της νέας μεθόδου περιέχει σε μεγάλο ποσοστό (38%) ενώσεις με 11 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Ακόμα, περιέχει σε ποσοστό 24,3% ενώσεις με 8 άτομα άνθρακα και σε ποσοστό 6,7% ενώσεις με 7 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, κάτι το οποίο είναι μη αναμενόμενο,

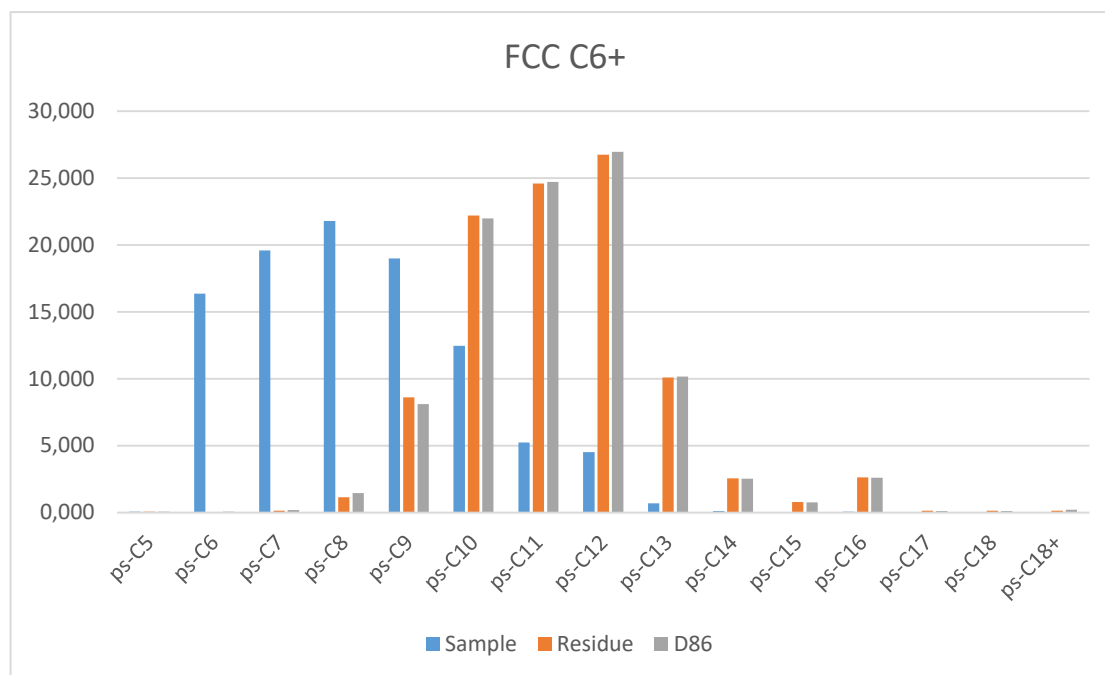
διότι οι ενώσεις αυτές έπρεπε να έχουν εξατμιστεί. Κατά τα άλλα, σημαντικά είναι τα ποσοστά ενώσεων με 9, 10, 12, 14 και 15 άτομα άνθρακα στο μόριό τους.

Reformate



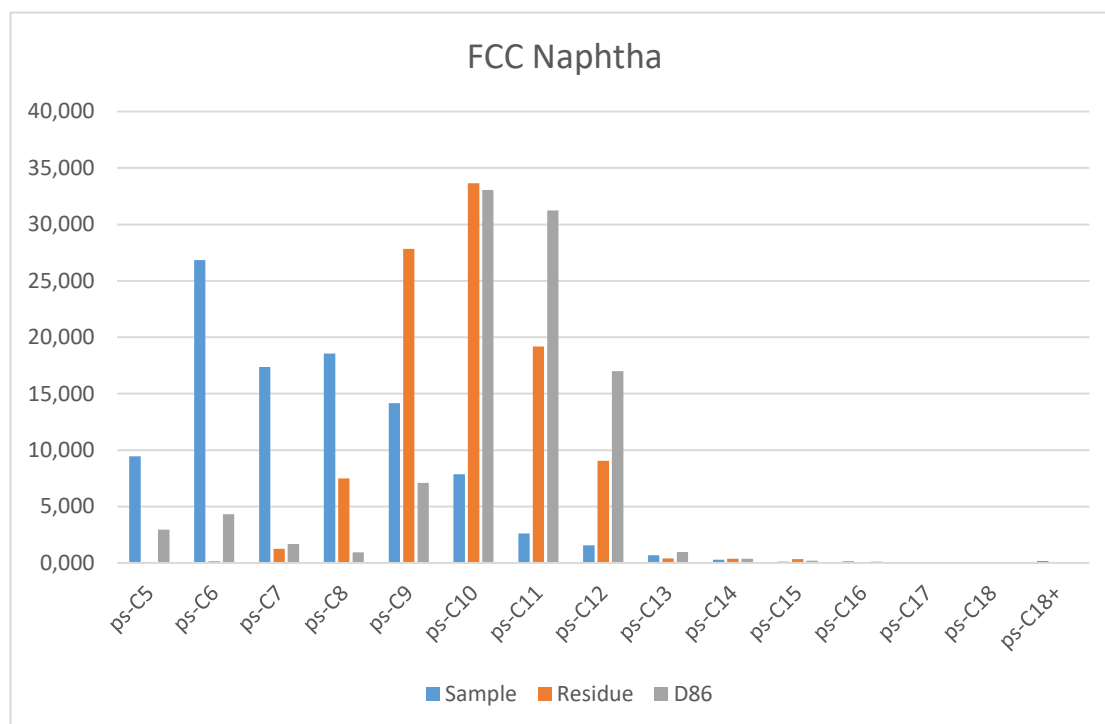
Το Reformate είναι ένα δείγμα πλούσιο σε αρωματικά. Περιέχει στο μεγαλύτερο μέρος του ενώσεις με 8 έως 10 άτομα άνθρακα. Τα υπολείμματα των δύο μεθόδων διαφέρουν ως προς τη σύστασή τους. Στο υπόλειμμα της νέας μεθόδου υπάρχουν περισσότερα μεσαία κλάσματα σε σχέση με αυτό της κλασσικής μεθόδου. Αποτελείται κατά 33,44% από ενώσεις με 10 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, κατά 19,17% με 9 και κατά 14,6% με 11 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Το υπόλειμμα της κλασσικής μεθόδου αποτελείται σε ποσοστό 21,96% από ενώσεις με 10 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, 17,92% είναι ενώσεις με 11 άτομα άνθρακα στο μόριό τους και 18,27% ενώσεις με 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Σημαντικό είναι, επίσης το ποσοστό των βαριών ενώσεων (11%), δηλαδή ενώσεων με περισσότερα από 18 άτομα άνθρακα στο μόριό τους.

FCC C6+



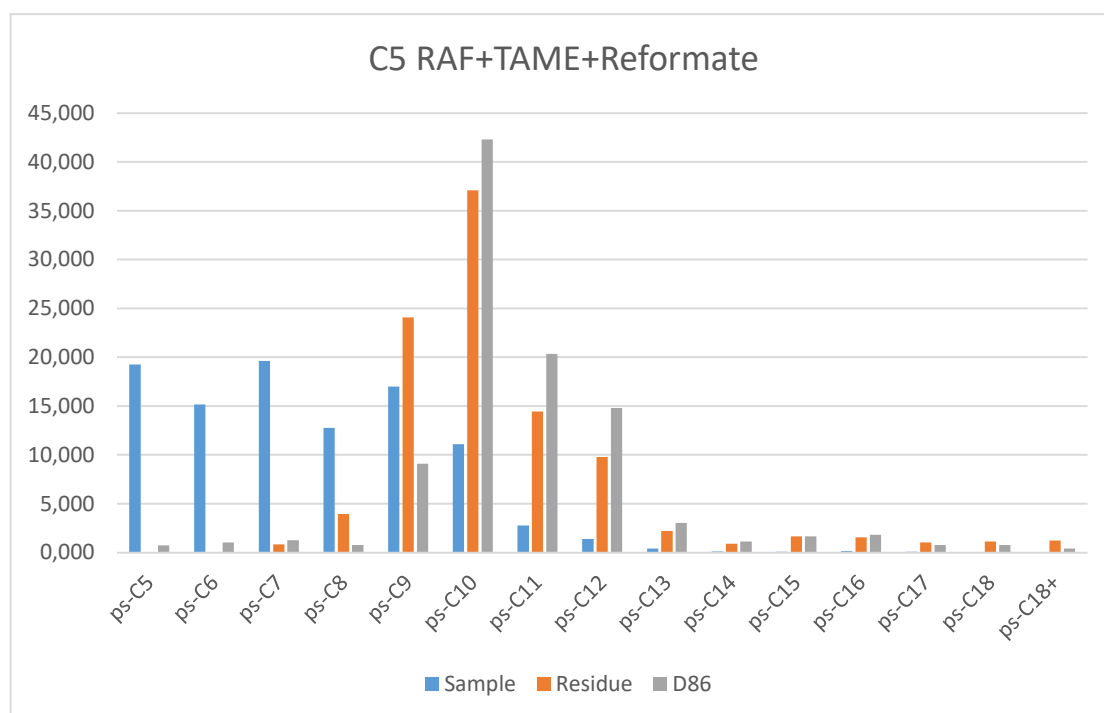
Το FCC C6+ αποτελείται από ενώσεις με 6 έως 10 άτομα άνθρακα στο μόριό τους στο μεγαλύτερο βαθμό, αλλά και ενώσεις με 11, 12 και 13 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Αξιοπρόσεκτη είναι η ομοιότητα των γραφημάτων των υπολειμμάτων και των δύο μεθόδων, όπως αξιοπρόσεκτη ήταν η ομοιότητα και των χρωματογραφημάτων του συγκεκριμένου δείγματος. Τα υπολείμματα αποτελούνται από ενώσεις με 9 έως 16 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Σε πλειονότητα βρίσκονται οι ενώσεις με 10 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Σημαντική είναι η παρουσία των ενώσεων με 9 και 13 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, ενώ εμφανίζονται σε πολύ μικρά ποσοστά ενώσεις με 8, 14, 15 και 16 άτομα άνθρακα στο μόριό τους.

FCC Naphtha



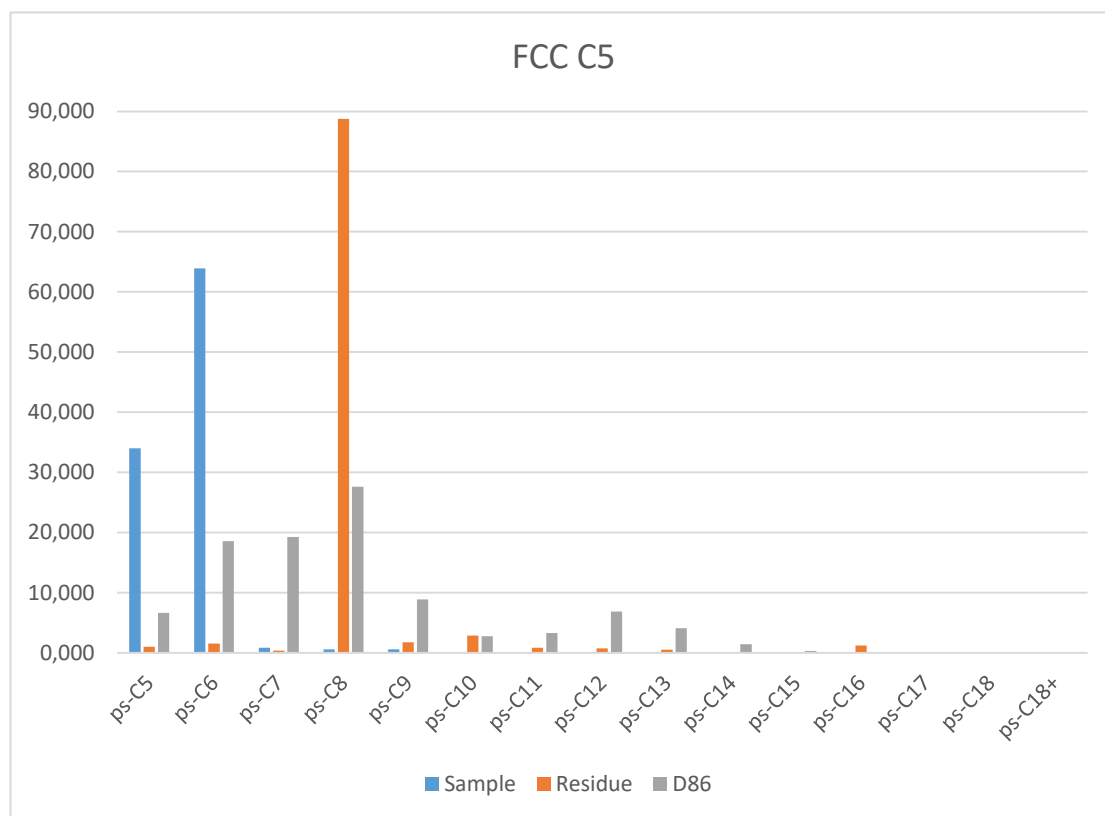
Η νάφθα αποτελείται από ενώσεις με 5 έως 12 άτομα άνθρακα. Το ¼ της είναι ενώσεις με 6 άτομα άνθρακα στο μόριό τους και περιέχει αρκετές ολεφίνες. Το υπόλειμμα που προέρχεται από τη μέθοδο EN ISO 3405 αποτελείται στη πλειονότητά του από ενώσεις με 10, 11 και 12 άτομα άνθρακα σε ποσοστά 33,05%, 31,24% και 17% αντίστοιχα. Το υπόλειμμα της νέας μεθόδου απαρτίζεται κυρίως από ενώσεις με 9, 10, 11 και 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους σε ποσοστά 27,84%, 33,66%, 31,24% και 9,7% αντίστοιχα. Παρατηρείται σύγκλιση των γραφημάτων στην κορυφή του ps-C10.

C5 RAF+TAME+Reformat



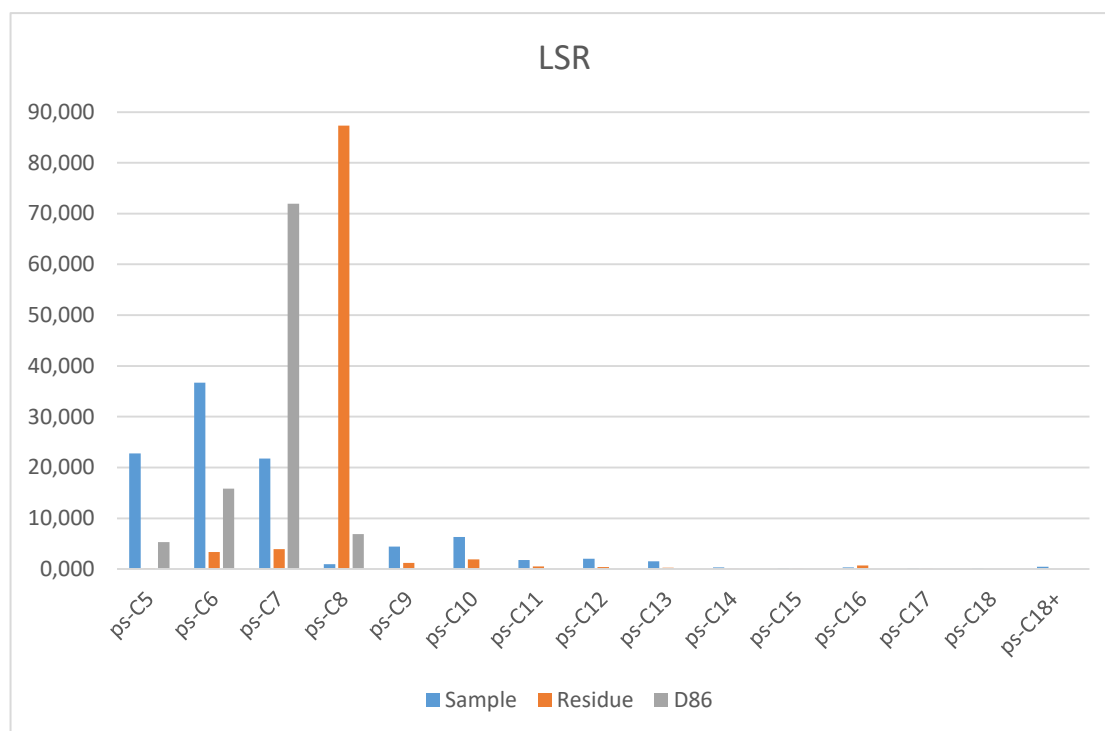
Το δείγμα C5 RAF+TAME+Reformat αποτελείται από ενώσεις με 5 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, με πολλές παραφίνες, αρωματικά και οξυγονούχες ενώσεις. Η εικόνα που δίνουν τα υπολείμματα είναι παρόμοια, με τη ψηλότερη κορυφή να είναι αυτή στο ps-C10 σε ποσοστό 43,32% για το υπόλειμμα που προέρχεται από τη μέθοδο EN ISO 3405 και 37,08% για το υπόλειμμα της νέας μεθόδου. Κατά τα άλλα, τα υπολείμματα των δύο μεθόδων περιέχουν στην πλειονότητά τους από ενώσεις με 9, 11 και 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Η νέα μέθοδος δίνει σε μεγαλύτερο ποσοστό ελαφριές ενώσεις από την κλασσική μέθοδο. Τέλος, παρατηρήσιμα είναι τα ποσοστά των βαρύτερων ενώσεων στα υπολείμματα των δύο μεθόδων.

FCC C5



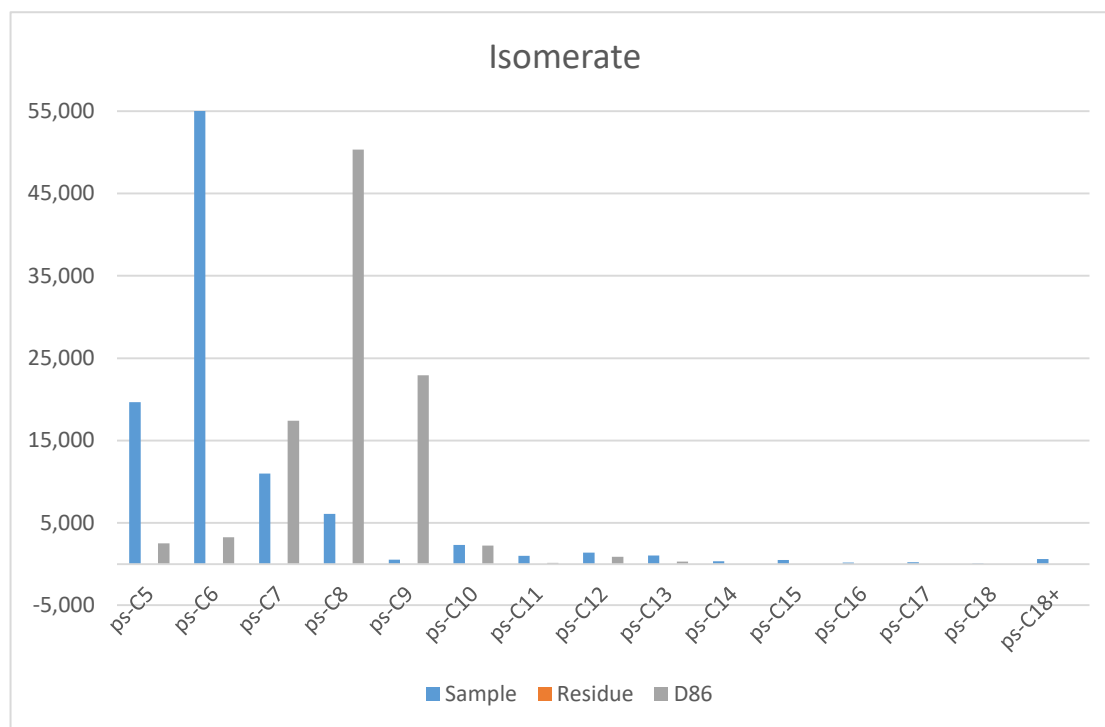
Το FCC C5 είναι ένα πολύ πτητικό δείγμα με λίγα συστατικά, κυρίως ενώσεις με 5 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, εκ των οποίων, κατά προσέγγιση, οι μισές είναι ολεφίνες και οι μισές παραφίνες. Το υπόλειμμα που προέρχεται από τη μέθοδο EN ISO 3405 περιέχει ενώσεις με 6 έως 9 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Σημαντικές είναι και οι κορυφές των ps-C12 και ps-C13. Στο υπόλειμμα της νέας μεθόδου ξεχωρίζει η κορυφή του τολουολίου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για να συλλεχθεί το υπόλειμμα, καθώς βρισκόταν σε πολύ μικρή ποσότητα στα φιαλίδια, επισκιάζοντας τις άλλες κορυφές και αλλοιώνοντας τα ποσοτικά αποτελέσματα.

LSR



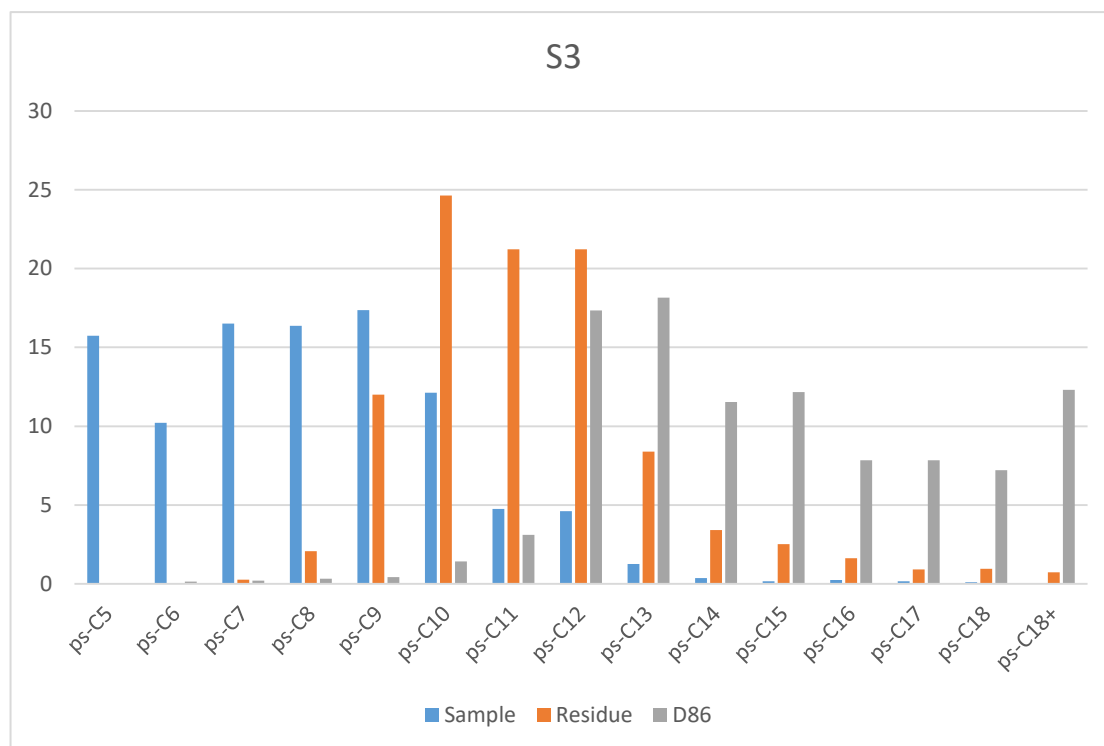
Το LSR είναι ένα πολύ πτητικό δείγμα καθώς αποτελείται στην πλειονότητά του από παραφίνες με 5 έως 7 άτομα άνθρακα. Το υπόλειμμα που προκύπτει από την κλασική μέθοδο αποτελείται σε ποσοστό 71,92% από ενώσεις με 7 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, ενώ περιέχει και ενώσεις με 5, 6 και 8 άτομα άνθρακα στο μόριό τους σε πολύ μικρότερο ποσοστό. Στο υπόλειμμα της νέας μεθόδου ξεχωρίζει η κορυφή του τολουολίου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για να συλληχθεί το υπόλειμμα, καθώς βρισκόταν σε πολύ μικρή ποσότητα στα φιαλίδια, επισκιάζοντας τις άλλες κορυφές και αλλοιώνοντας τα ποσοτικά αποτελέσματα.

Isomerate



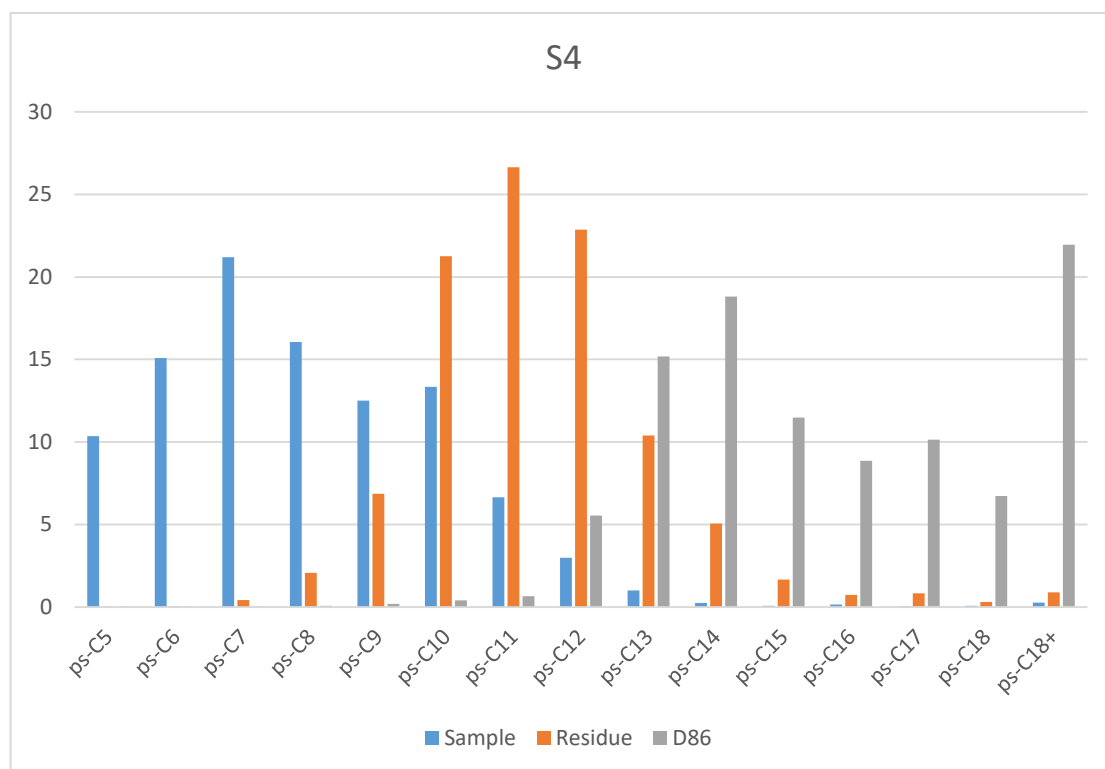
Το Isomerate είναι ένα πτητικό δείγμα που αποτελείται κυρίως από κορεσμένες ενώσεις, με 5 έως 8 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Το υπόλειμμα που προέρχεται από τη μέθοδο EN ISO 3405 αποτελείται κατά το ήμισυ (50,32%) από ενώσεις με 8 άτομα άνθρακα στο μόριό τους και σε ποσοστά 17,42% και 22,94% από ενώσεις με 7 και 9 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, αντίστοιχα. Δεν έγινε ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων που απαρτίζουν το υπόλειμμα της νέας μεθόδου, διότι για τη συλλογή του χρησιμοποιήθηκε τολουόλιο, το οποίο επισκίαζε τις υπόλοιπες κορυφές και αλλοίωνε τα ποσοτικά αποτελέσματα.

S3



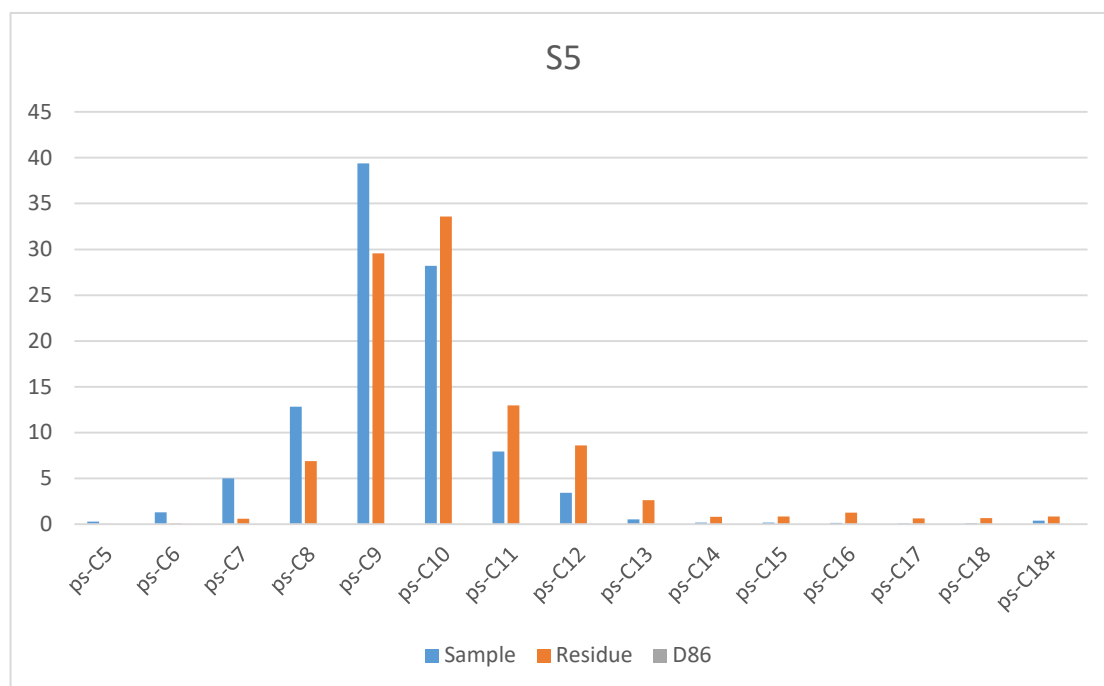
Το S3 είναι ένα δείγμα που αποτελείται από ενώσεις με 5 έως 12 άτομα άνθρακα, στην πλειονότητά τους παραφίνες. Η σύσταση των υπολειμμάτων των δύο μεθόδων φαίνεται αρκετά διαφορετική. Το υπόλειμμα που προκύπτει από την κλασική μέθοδο αποτελείται από ενώσεις με περισσότερα από 11 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, σε αντίθεση με το υπόλειμμα της νέας μεθόδου, το οποίο περιέχει ενώσεις με 9 έως 15 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Το κοινό σημείο των υπολειμμάτων των δύο μεθόδων είναι το ποσοστό των ps-C12 που περιέχουν. Στην κλασική μέθοδο αυτό ανέρχεται στο 17,35% και στην νέα μέθοδο στο 21,23%.

S4



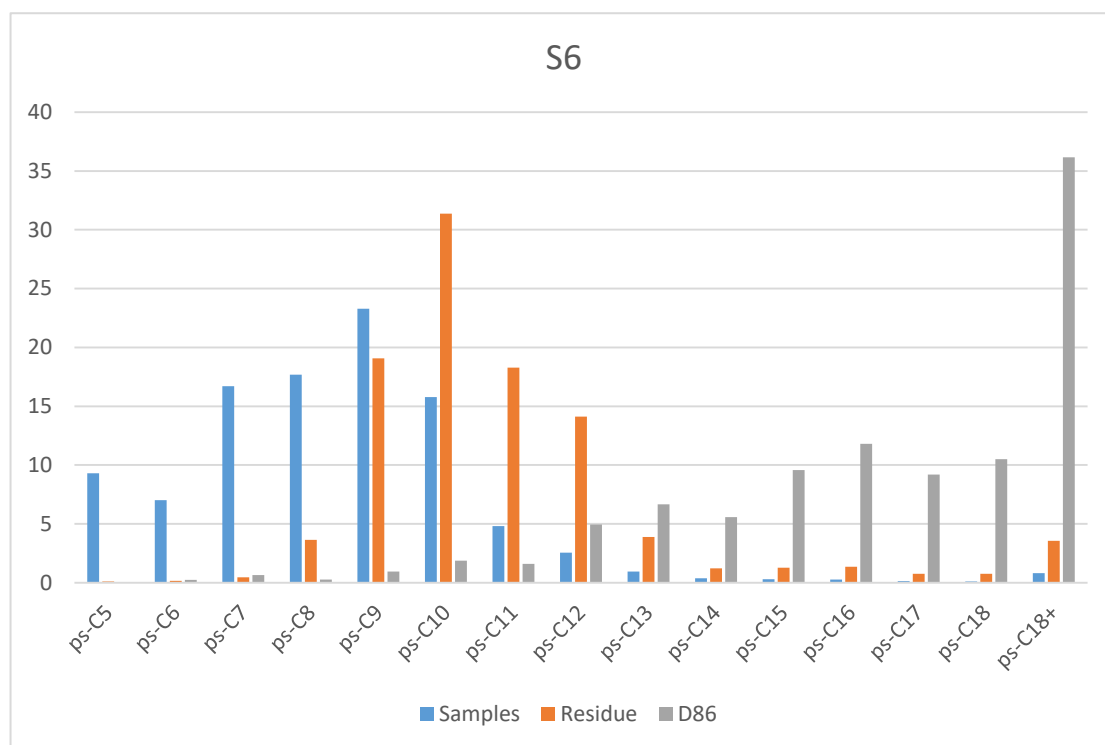
Το δείγμα S4 εμφανίζει παρόμοια εικόνα με αυτή του δείγματος S3 διότι περιέχει πολλές παραφίνες και αρωματικά, όπως το δείγμα S3. Αποτελείται από ενώσεις με 5 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Η σύσταση των υπολειμμάτων των δύο μεθόδων φαίνεται αρκετά διαφορετική. Το υπόλειμμα που προκύπτει από την κλασική μέθοδο αποτελείται από ενώσεις με περισσότερα από 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, σε αντίθεση με το υπόλειμμα της νέας μεθόδου, το οποίο περιέχει ενώσεις με 9 έως 14 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Το πολύ μεγάλο ποσοστό ps-C18+ που εντοπίζεται στο υπόλειμμα της κλασικής μεθόδου μπορεί να οφείλεται στο κλασματήρα που χρησιμοποιήθηκε για την απόσταξη, ο οποίος ενδέχεται να μην ήταν αρκετά καθαρός.

S5



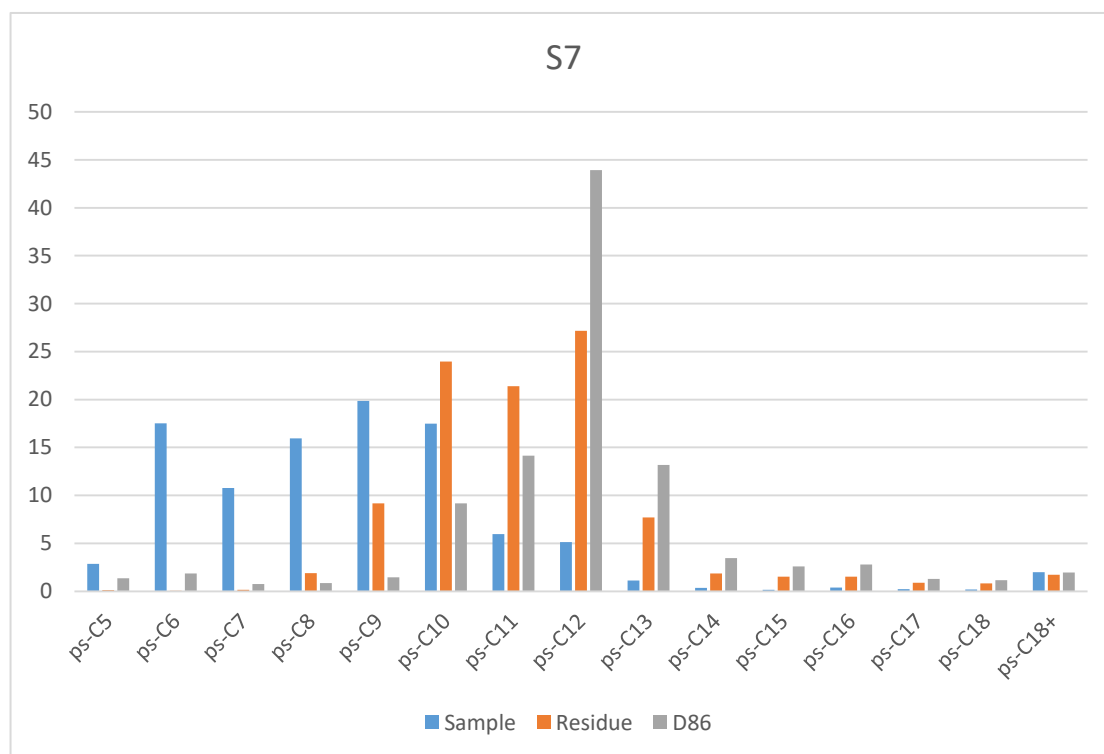
Το δείγμα S5 αποτελείται στο μεγαλύτερο ποσοστό του από παραφίνες και αρωματικά. Περιέχει ενώσεις με 7 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Η ανάλυση του υπολείμματος της μεθόδου EN ISO 3405 δεν ήταν δυνατή, διότι το δείγμα ήταν χωρισμένο σε δύο φάσεις, οπότε δεν ήταν εφικτή η λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος. Το υπόλειμμα της νέας μεθόδου αποτελείται από ενώσεις με 8 έως 13 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Υψηλότερα είναι τα ποσοστά των ps-C9 και ps-C10 σε ποσοστό 26,57% και 33,59% αντίστοιχα.

S6



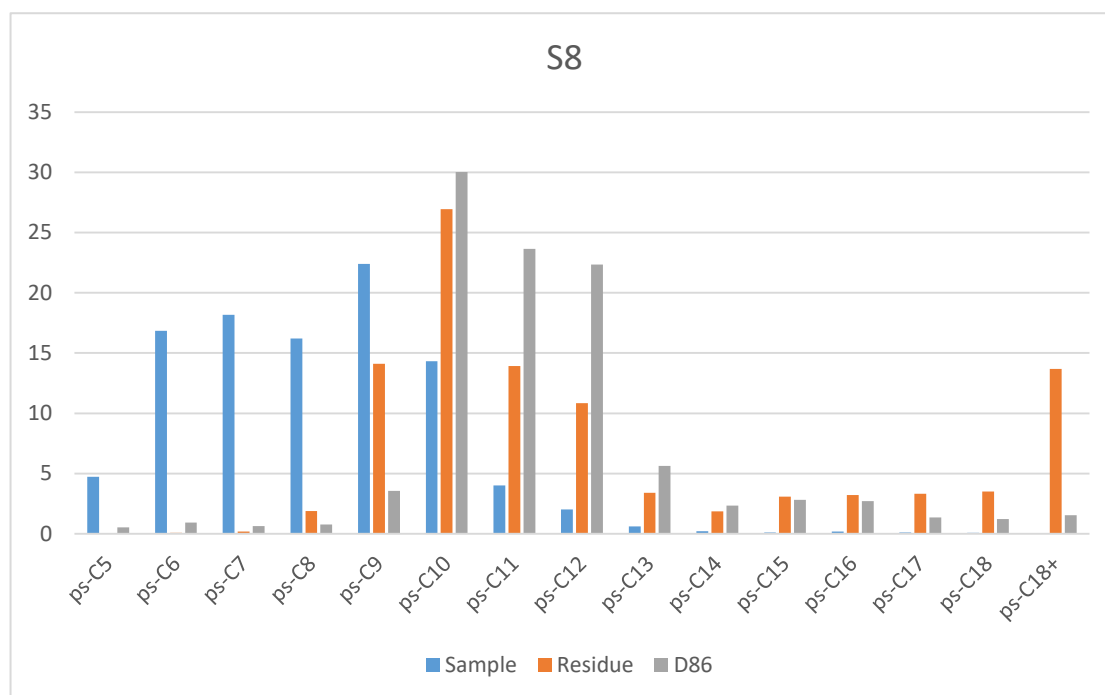
Το δείγμα S6 αποτελείται από ενώσεις με 5 έως 11 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, κατά το ήμισυ αρωματικές ενώσεις. Τα υπολείμματα των δύο μεθόδων έχουν διαφορετικές συστάσεις. Το υπόλειμμα της μεθόδου EN ISO 3405 συνιστάται από ενώσεις με περισσότερα από 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Το πολύ μεγάλο ποσοστό ps-C18+ που εντοπίζεται στο υπόλειμμα της κλασσικής μεθόδου μπορεί να οφείλεται στο κλασματήρα που χρησιμοποιήθηκε για την απόσταξη, ο οποίος ενδέχεται να μην ήταν αρκετά καθαρός. Αντίθετα, το υπόλειμμα της νέας μεθόδου αποτελείται, κυρίως, από ενώσεις με 9 έως 13 άτομα άνθρακα στο μόριό τους.

S7



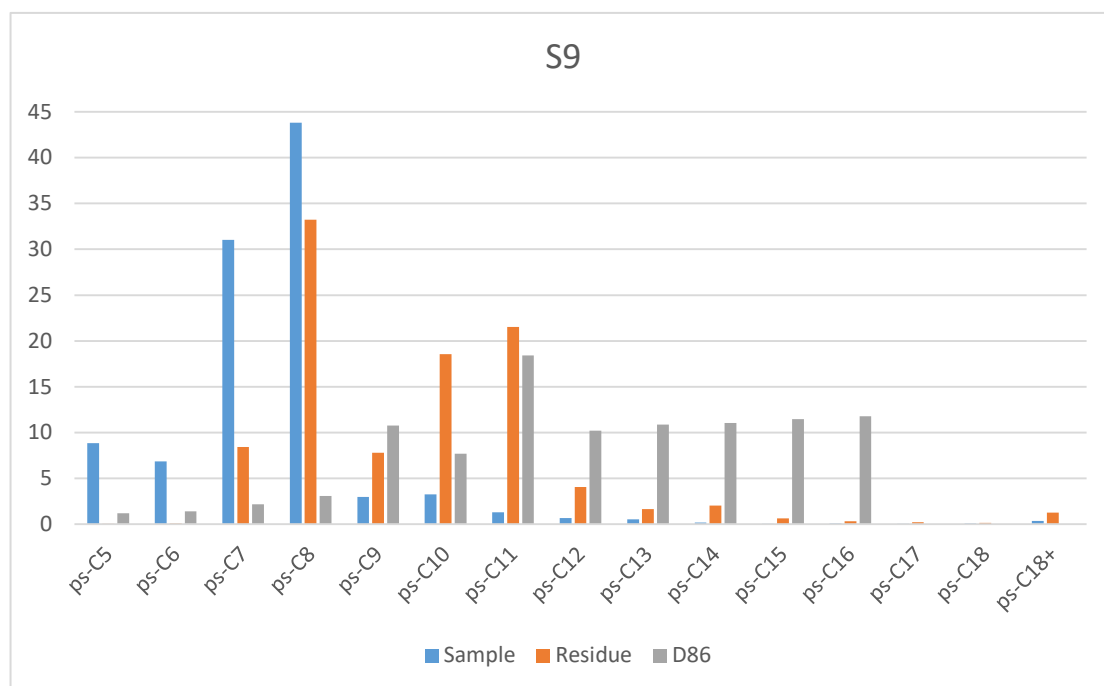
Το S7 αποτελείται από ενώσεις με 5 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, κυρίως αρωματικά και παραφίνες. Τα υπολείμματα των δύο μεθόδων εμφανίζουν παρόμοια εικόνα. Το υπόλειμμα της μεθόδου EN ISO 3405 αποτελείται σε ποσοστό 43,91% από ενώσεις με 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Κατά τα άλλα, περιέχει ενώσεις με περισσότερα από 10 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Το υπόλειμμα της νέας μεθόδου αποτελείται από ενώσεις με περισσότερα από 9 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Κυρίως ενώσεις με 9 έως 13 άτομα άνθρακα στο μόριό τους.

S8



Το δείγμα S8 αποτελείται από ενώσεις με 5 έως 11 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, κυρίως παραφίνες και αρωματικά. Τα υπολείμματα των δύο μεθόδων παρουσιάζουν παρόμοια εικόνα στη σύστασή τους. Το υπόλειμμα της μεθόδου EN ISO 3405 συνιστάται από ενώσεις με 10, 11 και 12 άτομα άνθρακα κυρίως, σε ποσοστά 30,02%, 23,64% και 22,34% αντίστοιχα, ενώ εμφανίζονται και ενώσεις με περισσότερα άτομα άνθρακα σε μικρότερα ποσοστά. Αντίστοιχα, το υπόλειμμα της νέας μεθόδου αποτελείται από ενώσεις με 9, 10, 11 και 12 άτομα άνθρακα σε ποσοστά 14,1%, 26,94%, 13,92% και 10,84% αντίστοιχα, ενώ εμφανίζονται και ενώσεις με περισσότερα άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Σημαντικό είναι το ποσοστό των ενώσεων με περισσότερα από 18 άτομα άνθρακα στο μόριό τους στο υπόλειμμα της νέας μεθόδου, καθώς αποτελεί το 13,68% του υπολείμματος.

S9



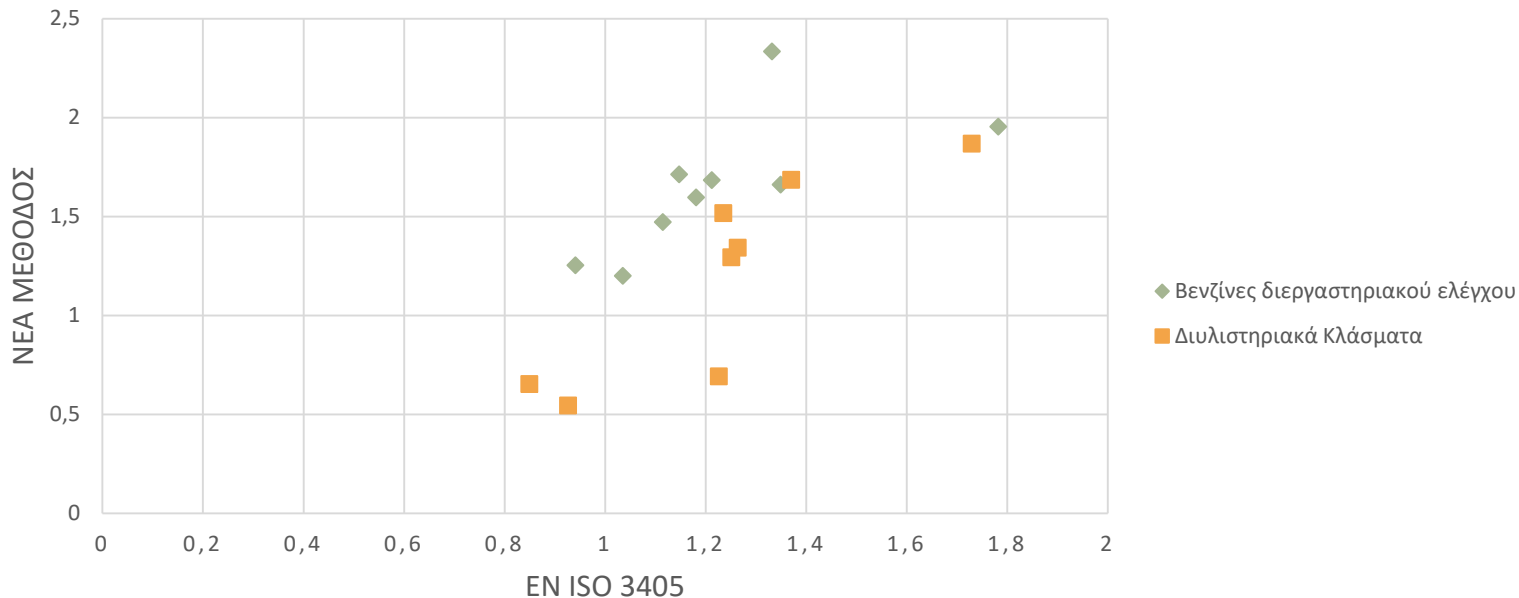
Το δείγμα S9 αποτελείται σε ποσοστό 43,81% από ενώσεις με 8 άτομα άνθρακα στο μόριό τους και σε ποσοστό 31,04% από ενώσεις με 7 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Ακόμα, περιέχει ενώσεις με 5,6, 9 και 10 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Ουσιαστικά, το S9 είναι ένα μίγμα από παραφίνες με λίγες αρωματικές ενώσεις. Τα ποσοτικά αποτελέσματα των χρωματογραφικών αναλύσεων των υπολειμμάτων των δύο μεθόδων δε συμπίπτουν. Το υπόλειμμα της κλασσικής μεθόδου αποτελείται από ενώσεις με 9 έως 16 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, ενώ το υπόλειμμα της νέας μεθόδου αποτελείται από ενώσεις με 7 έως 14 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Το κοινό τους σημείο είναι το ποσοστό ps-C11 που περιέχουν, 18,4% στο υπόλειμμα της κλασσικής μεθόδου και 21,53% στο υπόλειμμα της νέας μεθόδου. Κατά τα άλλα, υψηλό είναι το ποσοστό των ενώσεων με 8 άτομα άνθρακα στο μόριό τους στο υπόλειμμα της νέας μεθόδου (33,24%).

% Ποσοστό μάζας του υπολείμματος στο δείγμα

	D86	Νέα Μέθοδος
S1	1,332	2,334
S2	1,782	1,954
S3	1,2123	1,684
S4	1,349	1,661
S5	0,941	1,253
S6	1,115	1,472
S7	1,147	1,713
S8	1,181	1,596
S9	1,035	1,2
Alkylate	1,729	1,869
Reformat	1,235	1,517
FCC C6+	1,37	1,686
FCC Naphtha	1,251	1,294
C5 RAF+TAME+Reformat	1,264	1,343
FCC C5	0,926	0,546
LSR	0,849	0,654
Isomerate	1,226	0,693

Το % ποσοστό μάζας του υπολείμματος στο δείγμα είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση της νέας μεθόδου. Εξαιρέση αποτελούν τα πιο πτητικά δείγματα, δηλαδή τα FCC C5, LSR και Isomerate, όπου το % ποσοστό μάζας του υπολείμματος που προκύπτει από τη μέθοδο EN ISO 3405 είναι μεγαλύτερο. Η νέα μέθοδος αποτελεί μία εξαναγκασμένη εξάτμιση. Τα τρία δείγματα που παρουσιάζουν απόκλιση έχουν σημείο ζέσεως μικρότερο των 102°C. Επομένως, όταν θερμανθούν σε θερμοκρασία 220°C, τα πτητικά συστατικά θα απομακρυνθούν από το δείγμα σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τη μέθοδο EN ISO 3405. Με τη μέθοδο EN ISO 3405 το δείγμα θερμαίνεται με πιο σταθερό ρυθμό, σε μεγαλύτερη έκταση χρόνου και σταματάει στο τελικό σημείο ζέσεως, οπότε πιθανό να παραμένουν λίγο περισσότερα πτητικά συστατικά στο υπόλειμμα.

ΣΥΝΔΕΣΗ % ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΜΑΖΑΣ ΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΔΥΟ ΜΕΘΟΔΩΝ ΣΤΟ ΔΕΙΓΜΑ



Το παραπάνω διάγραμμα απεικονίζει τη χαλαρή σύνδεση μεταξύ των % ποσοστών κατά βάρος αποτελεσμάτων του υπολείμματος των δύο μεθόδων στο εκάστοτε δείγμα. Είναι εμφανές ότι δεν υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ του υπολείμματος των δύο μεθόδων, παρά μόνο μια γενική τάση που δείχνει ότι σε γενικές γραμμές όταν αυξάνει το υπόλειμμα με τη μία μέθοδο, αυξάνει το υπόλειμμα και με την άλλη μέθοδο.

Συμπεράσματα

Στα πλαίσια ανάπτυξης μιας νέας εργαστηριακής μεθόδου, που χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό του υπολείμματος στη βενζίνη έγινε ποιοτικός και ποσοτικός έλεγχος στο υπόλειμμα που συλλέχθηκε από τη νέα μέθοδο και σύγκρισή του με αυτό της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405 (αντίστοιχη της ASTM D86). Αφού έγινε ατμοσφαιρική απόσταξη στα δείγματα με τη μέθοδο EN ISO 3405, προσδιορίσθηκε το υπόλειμμα κατά βάρος ως % ποσοστό του αρχικού δείγματος. Επίσης, το υπόλειμμα προσδιορίσθηκε ποσοτικά, ως % κατά βάρος ποσοστό του αρχικού δείγματος, με τη νέα μέθοδο. Το υπόλειμμα των δύο μεθόδων αναλύθηκε χρωματογραφικά με GC-MS και GC και προέκυψαν ποιοτικά και ποσοτικά δεδομένα. Στα αποτελέσματα που προέκυψαν έγινε συγκριτική αντιπαράθεση.

Ως καύσιμα βάσης χρησιμοποιήθηκαν εννέα βενζίνες, δείγματα σε διεργαστηριακό έλεγχο που συμμετείχε και το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Ε.Μ.Π., οκτώ διυλιστηριακά κλάσματα, καθώς και δύο βενζίνες της ελληνικής αγοράς, μία απλή αμόλυβδη (95 RON) και μία αμόλυβδη υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON).

GC-MS

Για τα δείγματα των διυλιστηριακών κλασμάτων, η σύσταση του υπολείμματος της απόσταξης EN ISO 3405 και της νέας μεθόδου είναι παρόμοια, όπως φαίνεται στα χρωματογραφήματα. Στη νέα μέθοδο εμφανίζονται πιο έντονες κορυφές των ελαφριών συστατικών (ενώσεις με 8 έως 9 άτομα άνθρακα στο μόριό τους) και λιγότερο έντονες κορυφές συστατικών με περισσότερα άτομα άνθρακα (ενώσεις με 9 έως 11 άτομα άνθρακα στο μόριό τους). Αντίστοιχα, στο υπόλειμμα της κλασικής μεθόδου, εμφανίζονται λιγότερο έντονες κορυφές των ατόμων με λίγα άτομα άνθρακα (C9-C10), και πιο έντονες κορυφές των συστατικών με περισσότερα άτομα άνθρακα. Οι κορυφές των μεσαίων συστατικών εμφανίζουν παρόμοια ένταση. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα χρωματογραφήματα του υπολείμματος της νέας μεθόδου, εμφανίζονται και στα χρωματογραφήματα του υπολείμματος και της

μεθόδου EN ISO 3405, παρόλο που η έντασή τους είναι διαφορετική. Επομένως, τα υπολείμματα των δύο μεθόδων εμφανίζουν παρόμοια σύσταση.

Οι διεργαστηριακές βενζίνες εμφάνισαν παρόμοια χρωματογραφήματα στα δείγματα S1, S2, S7, S8 και S9. Αντίθετα, διαφορετική εικόνα είχαν τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων S3, S4, S5 και S6. Στα δείγματα S3, S4 το υπόλειμμα της μεθόδου EN ISO 3405 εμφανίζει περισσότερες βαριές ενώσεις από τη νέα μέθοδο. Ειδικότερα, το υπόλειμμα της κλασσικής μεθόδου αποτελείται από ενώσεις με περισσότερα από 11 και 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους αντίστοιχα, ενώ στο υπόλειμμα της νέας μεθόδου εμφανίζονται ενώσεις με 9 έως 14 άτομα άνθρακα. Το υπόλειμμα της μεθόδου EN ISO 3405 του δείγματος S5 δεν ήταν ομοιογενές με αποτέλεσμα να μη ληφθεί ενδεικτικό δείγμα κατά την ανάλυση GC-MS και να εμφανιστούν έντονες κορυφές στο τέλος του χρωματογραφήματος. Το υπόλειμμα της μεθόδου EN ISO 3405 του δείγματος S6 εμφάνισε πλήθος «βαριών» συστατικών, σε αντίθεση με το υπόλειμμα της νέας μεθόδου που περιέχει ενώσεις με 9-12 άτομα άνθρακα, κυρίως. Τα χρωματογραφήματα των υπολειμμάτων των δύο μεθόδων των δειγμάτων S1, S2, S7, S8 και S9 εμφανίζουν παρόμοια εικόνα. Η νέα μέθοδος εμφανίζει εντονότερες κορυφές στα ελαφριά συστατικά, ενώ η μέθοδος EN ISO 3405 εμφανίζει εντονότερες κορυφές στη περιοχή που εκλούνται τα βαρύτερα συστατικά.

Οι βενζίνες της ελληνικής αγοράς παρουσίασαν παρόμοια χρωματογραφήματα GC-MS, με μεγάλη συσχέτιση ως προς το είδος των κορυφών και την έντασή τους στη περιοχή μεταξύ C9 έως C12. Η διαφορά τους έγκειται στο ότι στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της κλασσικής μεθόδου φαίνονται κορυφές «βαριών» ενώσεων στο τέλος του χρωματογραφήματος, που δεν είναι τόσο ορατές στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου. Αντίθετα, στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου εμφανίζονται πιο ψηλές κορυφές κοντά στη γραμμή του κανονικού εννεανίου.

GC

Η γενική εικόνα που παρουσιάζουν τα ποσοτικά αποτελέσματα μετά την ανάλυση αέριας χρωματογραφίας (GC) είναι ότι το υπόλειμμα της νέας μεθόδου παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό ελαφρύτερων συστατικών από το υπόλειμμα της μεθόδου EN ISO 3405. Επομένως, τα ελαφρύτερα συστατικά της βενζίνης φαίνεται να έχουν απομακρυνθεί σε μεγαλύτερο βαθμό με τη μέθοδο EN ISO 3405. Τα δείγματα Alkylate και Reformate παρουσιάζουν σύγκλιση των γραφημάτων στην κορυφή ps-C10. Αντίστοιχα, τα γραφήματα των δειγμάτων FCC Naphtha και C5 RAF+TAME+Reformate συγκλίνουν γραφημάτων στην κορυφή του ps-C10. Αξιοπρόσεκτη είναι η ομοιότητα των γραφημάτων του υπολείμματος των δύο μεθόδων του δείγματος FCC C6+. Τα υπολείμματα αποτελούνται από ενώσεις με 9 έως 16 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Σε πλειονότητα βρίσκονται οι ενώσεις με 10 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Σημαντική είναι η παρουσία των ενώσεων με 9 και 13 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, ενώ εμφανίζονται σε πολύ μικρά ποσοστά ενώσεις με 8, 14, 15 και 16 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Αντίθετα, στα δείγματα με τα χαμηλότερα σημεία ζέσεως, FCC C5, LSR και Isomate, δεν ήταν δυνατή η συγκριτική αντιπαράθεση διότι στο υπόλειμμα της νέας μεθόδου ξεχωρίζει η κορυφή του τολουολίου. Το τολουόλιο χρησιμοποιήθηκε για να συλλεχθεί το υπόλειμμα το οποίο βρισκόταν σε πολύ μικρή ποσότητα στα φιαλίδια. Η παρουσία του τολουολίου στο υπόλειμμα είχε ως αποτέλεσμα να επισκιαστούν οι υπόλοιπες κορυφές και να αλλοιωθούν τα ποσοτικά αποτελέσματα.

Τα ποσοτικά αποτελέσματα του υπολείμματος των δύο μεθόδων των δειγμάτων S3, S4, S6 δεν εμφανίζουν παρόμοια γραφήματα. Αντικατοπτρίζουν, όμως, ένα γενικότερο συμπέρασμα που μπορεί να προκύψει για τις δύο μεθόδους. Το υπόλειμμα που προέρχεται από τη νέα μέθοδο αποτελείται από μικρότερου αριθμού ατόμων άνθρακα ενώσεις, σε σχέση με το υπόλειμμα που προκύπτει από τη μέθοδο EN ISO 3405, που περιέχει ενώσεις με περισσότερα άτομα άνθρακα. Στο δείγμα S5 δεν ήταν δυνατή η συγκριτική αντιπαράθεση καθώς το υπόλειμμα της μεθόδου EN ISO 3405 του δείγματος S5 δεν ήταν ομοιογενές με αποτέλεσμα να μη ληφθεί ενδεικτικό δείγμα κατά την ανάλυση GC. Σύγκλιση παρουσιάζουν τα υπολείμματα των δειγμάτων S7 και S8. Και στην περίπτωση αυτών των δύο δειγμάτων είναι

εμφανές ότι το υπόλειμμα της νέας μεθόδου αποτελείται από ενώσεις με λιγότερα άτομα άνθρακα, από το υπόλειμμα της μεθόδου EN ISO 3405. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και στο γράφημα του δείγματος S9.

Συνολικά, την καλύτερη συσχέτιση τόσο στα ποιοτικά, όσο και στα ποσοτικά αποτελέσματα εμφανίζει το δείγμα FCC C6+.

Προσδιορισμός υπολείμματος (% ποσοστό κατά βάρος)

Στην περίπτωση της νέας μεθόδου προκύπτει ότι το % ποσοστό μάζας του υπολείμματος στο δείγμα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το αντίστοιχο % ποσοστό του υπολείμματος που προέρχεται από τη μέθοδο EN ISO 3405. Εξαιρέση αποτελούν τα πιο πτητικά δείγματα, δηλαδή τα FCC C5, LSR και Isomerase, όπου το % ποσοστό μάζας του υπολείμματος που προκύπτει από τη μέθοδο EN ISO 3405 είναι μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό της νέας μεθόδου.

Συνολικά, αν κρίνουμε τόσο από τα ποιοτικά όσο και από τα ποσοτικά διαγράμματα, οι δύο μέθοδοι συγκλίνουν ως προς τα αποτελέσματά τους. Στο υπόλειμμα της νέας μεθόδου συναντώνται ελαφρύτερες ενώσεις σε σχέση με το υπόλειμμα που προέρχεται από τη μέθοδο EN ISO 3405. Ουσιαστικά, οι ενώσεις αυτές εγκλωβίζονται στο στενό στόμιο και στα τοιχώματα του φιαλιδίου και δεν προλαβαίνουν να απομακρυνθούν, με αποτέλεσμα μετά το πέρας της διαδικασίας να υγροποιούνται και να επιστρέφουν στο φιαλίδιο. Άλλωστε, η νέα μέθοδος βασίζεται σε εξαναγκασμένη εξάτμιση του δείγματος μέσω της απότομης θέρμανσης, ενώ η απόσταξη βασίζεται στη σταδιακή θέρμανση και διαρκεί περισσότερο χρόνο που εξασφαλίζει τη σταδιακή απομάκρυνση των ελαφρύτερων κλασμάτων.

Η νέα μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εντοπισθεί πιθανή επιμόλυνση της βενζίνης με βαρύτερα κλάσματα, σε σύντομο χρονικό διάστημα και με τη χρήση πολύ μικρής ποσότητας δείγματος.

Προτάσεις

Η σχετική σύγκλιση της νέας μεθόδου και της EN ISO 3405 για το χαρακτηρισμό του υπολείμματος της βενζίνης μπορεί να μελετηθεί καλύτερα και να δώσει σαφή αποτελέσματα με χρήση δειγμάτων αποτελούμενων από καθαρές ενώσεις συστατικών της βενζίνης.

Η χρωματογραφική ανάλυση των ελληνικών βενζινών παρουσίασε πολύ καλή συσχέτιση. Προτείνεται να γίνει εκτενέστερη μελέτη σε δείγματα βενζινών διαφόρων περιοχών της Ελλάδας και σύγκριση των ποιοτικών και ποσοτικών αποτελεσμάτων που θα προκύψουν από τις χρωματογραφικές αναλύσεις GC-MS και GC.

Βιβλιογραφία

1. **Καρώνης, Δ, Λόης, Ε. και Ζαννίκος, Φ.** *Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου*. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2015.
2. **Σταματοπούλου, Δ.** *Εγχειρίδιο Καυσίμων και Λιπαντικών για τη Ναυτιλία*. Αθήνα : s.n., 1993.
3. **Στούρνας, Σ., Λόης, Ε. και Ζαννίκος, Φ.** *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2007.
4. **McGraw-Hill.** *Encyclopedia of Science & Technology, Vol. 5, 9th Edition*. U.S.A : McGraw-Hill publication, 2002.
5. **Kirk-Othmer.** *Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.12, 4th Edition*. New York : Wiley-Interscience Publication, 1994.
6. **Speight, James G.** *Handbook of Petroleum Products*. New Jersey. U.S.A : Wiley-Interscience Publication, 2002.
7. **Στούρνας, Σ., και συν.** *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών για φοιτητές της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών*. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2004.
8. **Πετρέλαια, Ελληνικά.** *Προδιαγραφές και Σύσταση Βενζινών, 2014*.
9. **Τραντάκης, Ι Α.** *Χημεία και Τεχνολογία Προϊόντων Πετρελαίου*. Καβάλα : s.n., 1998.
10. **Νικολάου, Νικόλαος.** *Επεξεργασία Πετρελαίου*. Καβάλα : s.n., 1998.
11. **228, European Standard EN.** *Automotive fuels-Unleaded petrol-Requirements and test methods*. CEN : Supersedes EN 228:2008, October 2012.
12. **Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Καρώνης Δ.** *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2014.
13. **Lucas, Alan G.** *Modern Petroleum Technology Vol. 2*. U.S.A : Downstream, 6th Edition, John Wiley, 2000.
14. **Owen , K. και Coley, T.** *Automotive Fuels Handbook*. Warrendale : SAE, 1990.

15. **Όξενκιουν-Πετροπούλου, Μ.** *Φασματομετρικές Μέθοδοι Ανάλυσης*. Αθήνα : Συμμετρία, 2012.
16. **Παππά, Αθηνά.** *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης*. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009.
17. **Όξενκιουν-Πετροπούλου, Μ και Παππά, Α.** *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις*. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009.
18. **Speight, James G.** *Application of Spectroscopic Techniques to the Structural Analysis of Petroleum, Applied Spectroscopy Reviews*. s.l. : Taylor & Francis, 1994.
19. **(CEN), European Committee for Standardization.** *EN 16270:2015 Determination of High-Boiling Components Including Fatty Acid Methyl Esters in Petrol - Gas Chromatographic Method*.
20. **Durand, Jean Pierre, et al.** *Experimental design optimization of the analysis of gasoline by capillary gas chromatography*. s.l.: Journal of High Resolution Chromatography, 1997.
21. **Wang, Zhendi, Merv Fingas, and Ken Li.** *Fractionation of a light crude oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS, part II*. s.l. : Journal of chromatographic science 32.9, 1994.
22. **Hsu, Chang Samuel.** *Analytical Advances for Hydrocarbon Research*. s.l. : Springer-Science & Business Media.
23. **Kuras, Μ και Hala, S.** *The Use of a Gas Chromatograph-Mass Spectrometer for the Analysis of Complex Hydrocarbon Mixtures* . 1970.
24. **Pavón, José Luis Pérez, et al.** *Determination of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in gasoline using programmed temperature vaporization-gas chromatography–mass spectrometry*. s.l. : Journal of Chromatography A, 2008.
25. **Lai, Wei-Chuan και Song, Chunshan.** *Temperature programmed retention indices for GC-MS analysis of coal and petroleum derived liquid fuels*. Pennsylvania : Pennsylvania State University, 1994.

26. **Sanders, N W και Maynard, J B.** *Capillary gas chromatographic method for determining the C3-C12 hydrocarbons in full-range motor gasolines.* s.l. : Analytical Chemistry, 1968.
27. **Μαγνησάλη, Παρασκευή.** *Ανάπτυξη Μεθοδολογίας Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματομετρίας Μάζας (GC-MS) για τον Τατόχρονο Προσδιορισμό Στεροειδών Ορμονών στον Ορό-Εφαρμογή στη Διάγνωση Ενδοκρινολογικών Παθήσεων.* Αθήνα : Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2009.
28. **Ασσαέλ, Μάρκος και Μαγγλιώτου, Μαρία.** *Φυσικές Διεργασίες.* s.l. : Εκδόσεις Τζιόλα.
29. **Aczel , T και Hsu, S.** *Recent Advances in the Low Voltage Mass Spectrometric Analysis of Fossil Fuel Distillates.* 1989.
30. **Herod, Alan A., Keith D. Bartle, and Rafael Kandiyoti.** *Characterization of heavy hydrocarbons by chromatographic and mass spectrometric methods: An overview.* s.l. : Energy & Fuels 21.4, 2007.
31. **International, ASTM.** *ASTM D86 - 12 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.* West Conshohocken : s.n.
32. **Standardization, International Organization for.** *EN ISO 3405:2011 Petroleum Products – Determination of Distillation Characteristics at Atmospheric Pressure.*
33. **International, ASTM.** *ASTM D524 - 10 Standard Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products.*
34. **Zannikou, Y A, Karonis, D και Zannikos, F.** *Determination of High Boiling Point Components in Motor Gasoline by New Simple and Fast Test Method.* 2013.
35. **Zannikou, Y., Karonis, D. και Mouzakis, A.** *Preliminary investigation of experimental conditions and precision of an alternative method to determine high boiling point components in motor gasoline.* s.l. : Fuel, 2016.
36. **Νεργισγιάν, Μ.** *Σημειώσεις Καυσίμων & Λιπαντικών.* Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2004.

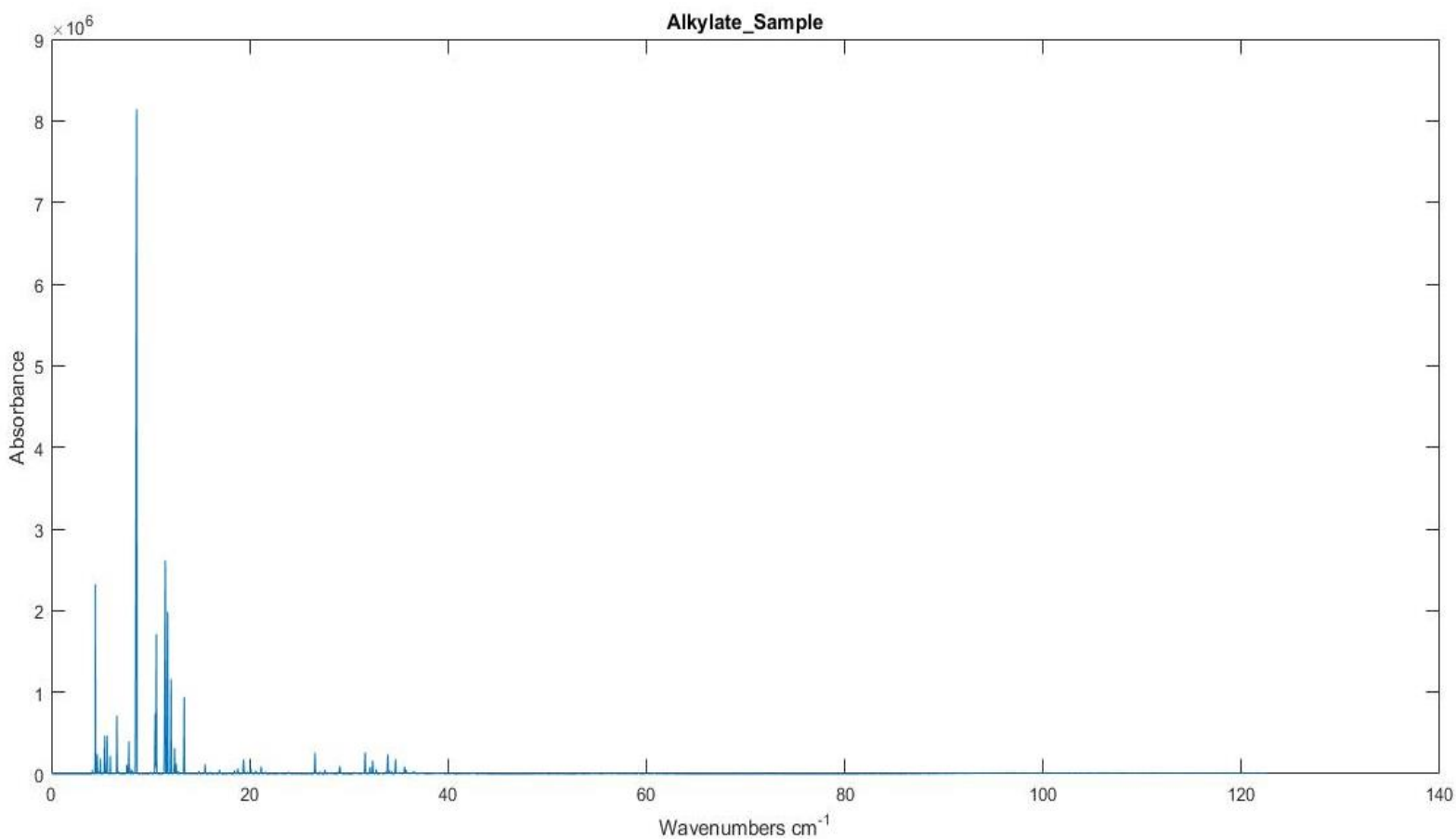
37. **Καρώνης, Δημήτριος Ι.** *Επίδραση των Ιδιοτήτων των Υγρών Καυσίμων στα Εκπεμπόμενα Καυσαέρια.* s.l. : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 1995.
38. *Εγχειρίδιο χρήσης Petrospec GS1000 Gasoline Analyzer-Συσκευή Ανάλυσης Βενζινών.* s.l. : ISO 9001:2000, Δεκέμβριος 2007.
39. Λιοδάκης, Στέλιος. *Αναλυτική Χημεία Θέματα και Προβλήματα.* Αθήνα : Παπασωτηρίου, 2001.
40. Institute, American Petroleum. *Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons.* s.l. : ASTM Special Technical Publication, 1958.
41. **McGraw-Hill.** *Encyclopedia of Science & Technology, Vol. 13, 9th Edition.* s.l. : McGraw-Hill Publication, 2002.

Παράρτημα Α΄

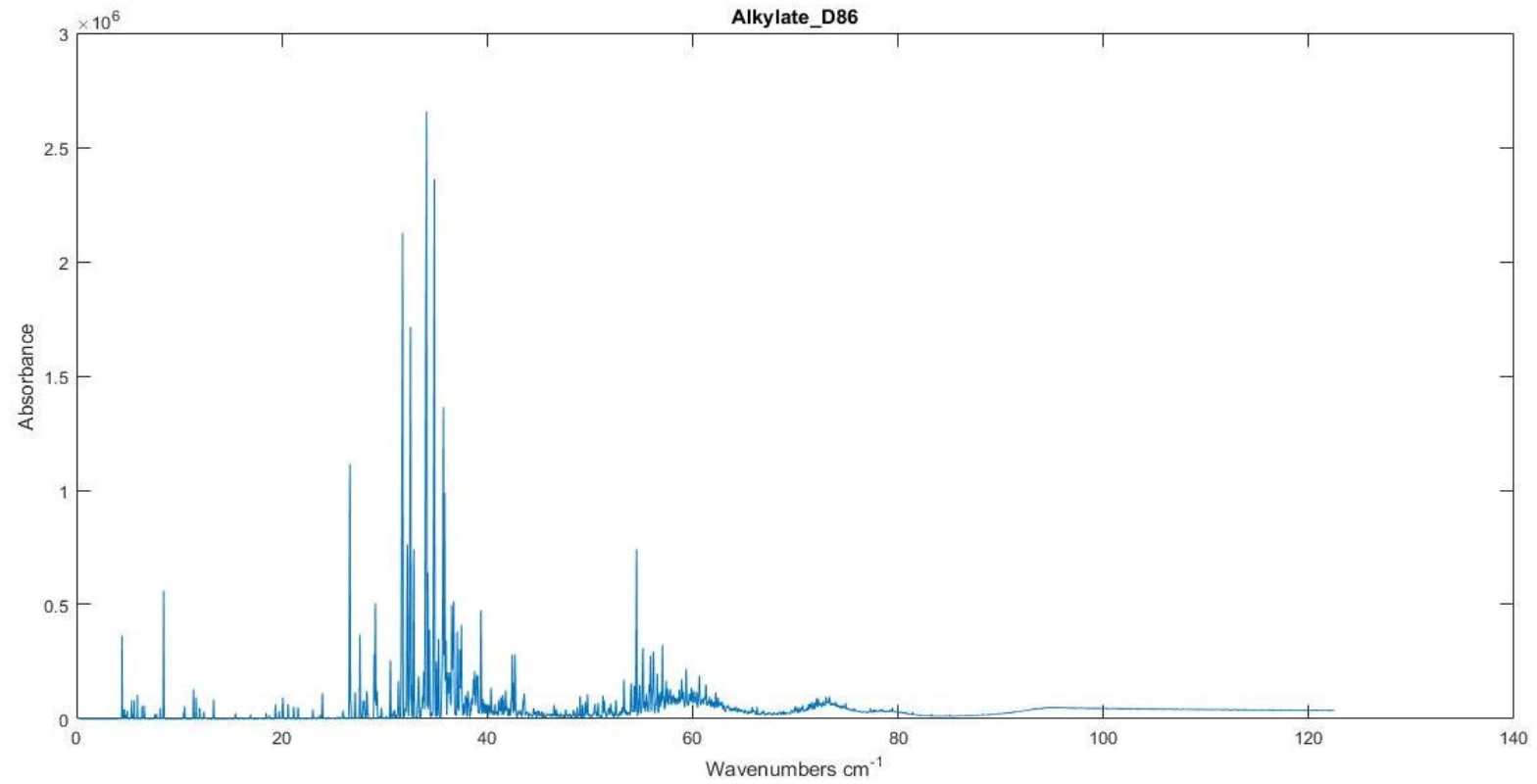
Χρωματογραφίες GC-MS

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάστηκαν τα συγκριτικά διαγράμματα των χρωματογραφιών GC-MS. Στο παράρτημα παρουσιάζονται μεμονωμένα οι χρωματογραφίες καθενός από τα δείγματα βάσης, με μεγαλύτερη ευκρίνεια στην εικόνα του χρωματογραφήματος.

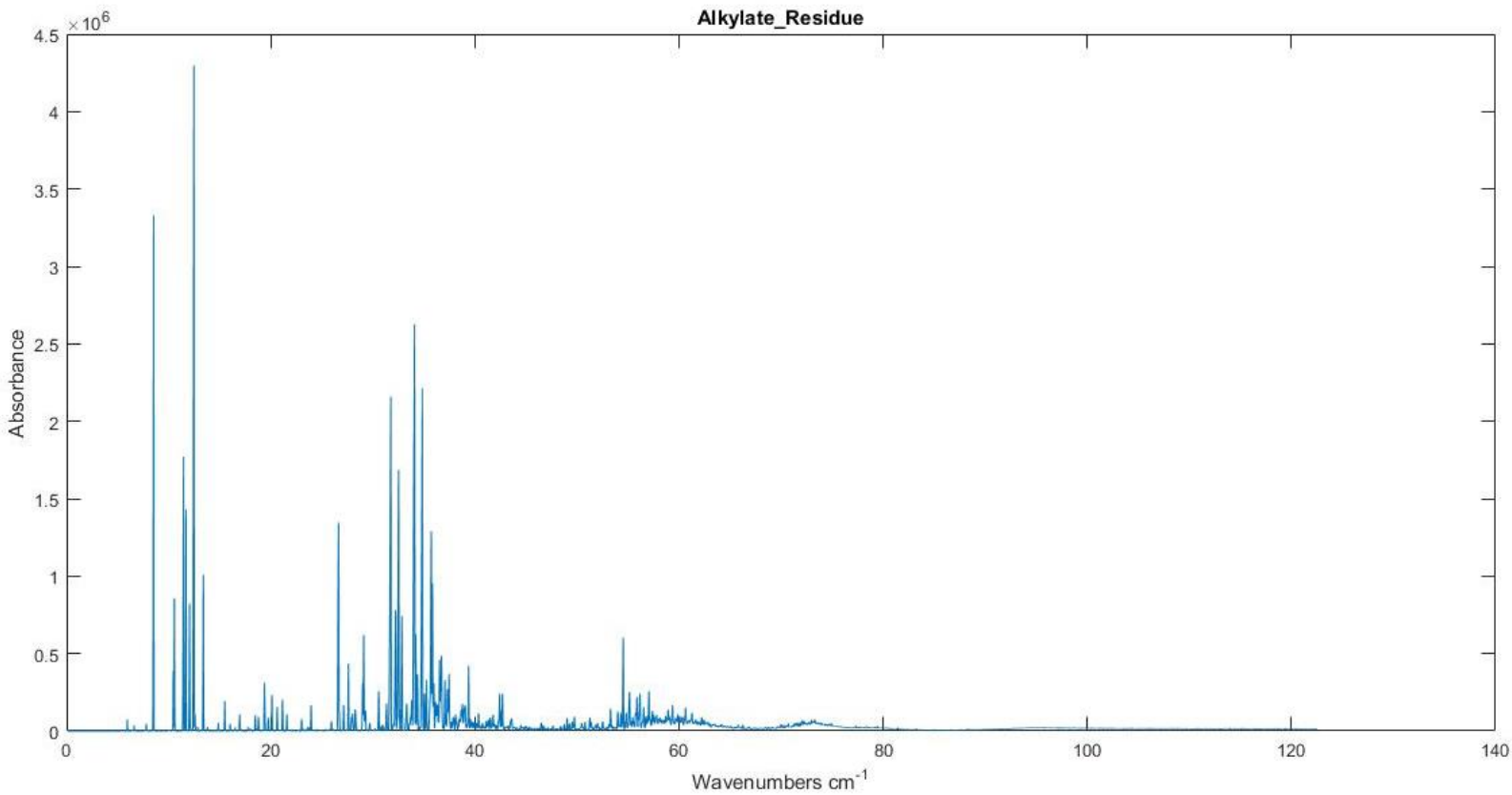
Alkylate



Εικόνα 41 GC-MS Alkylate Sample

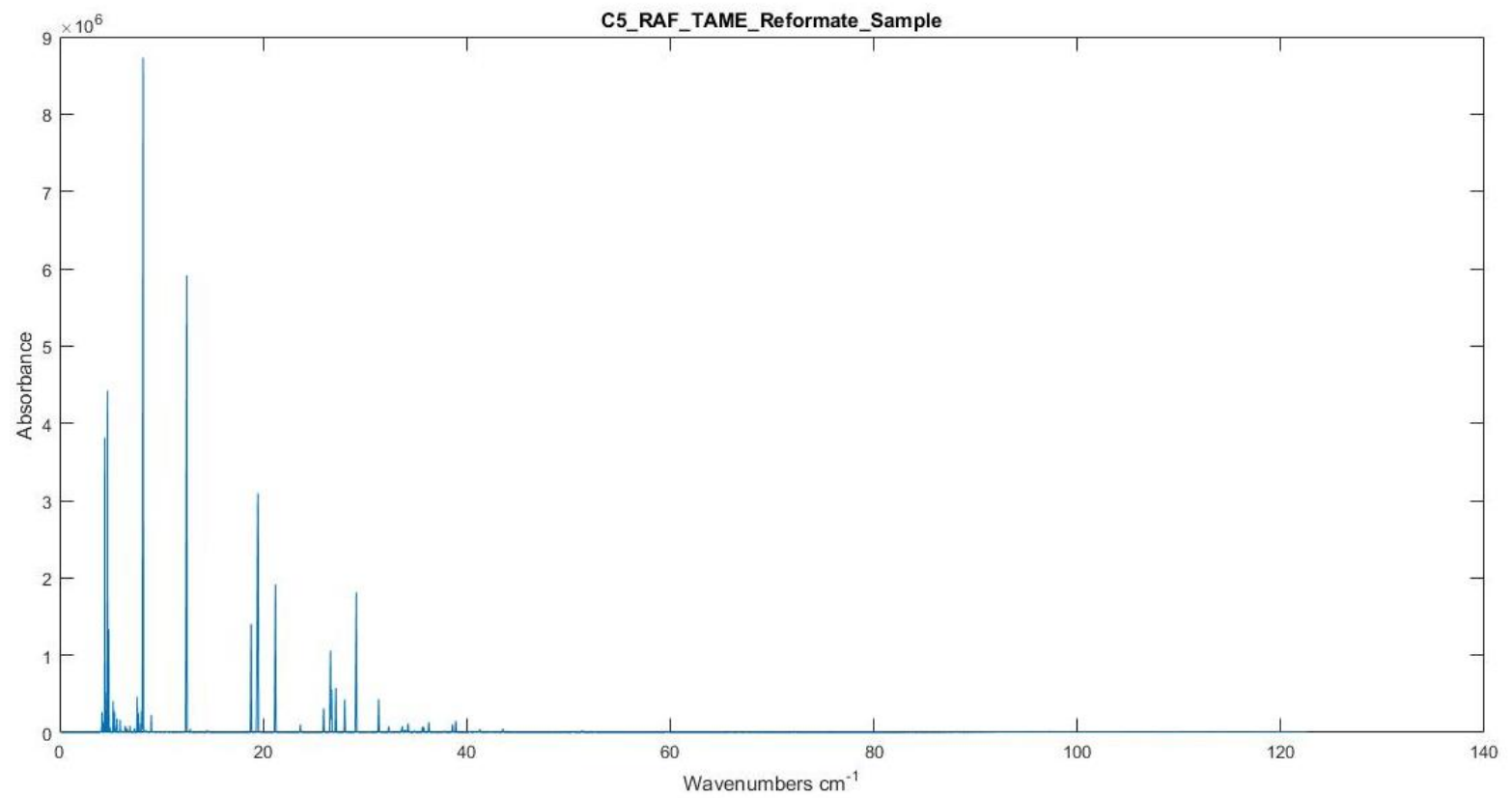


Εικόνα 42 GC-MS Alkylate D86

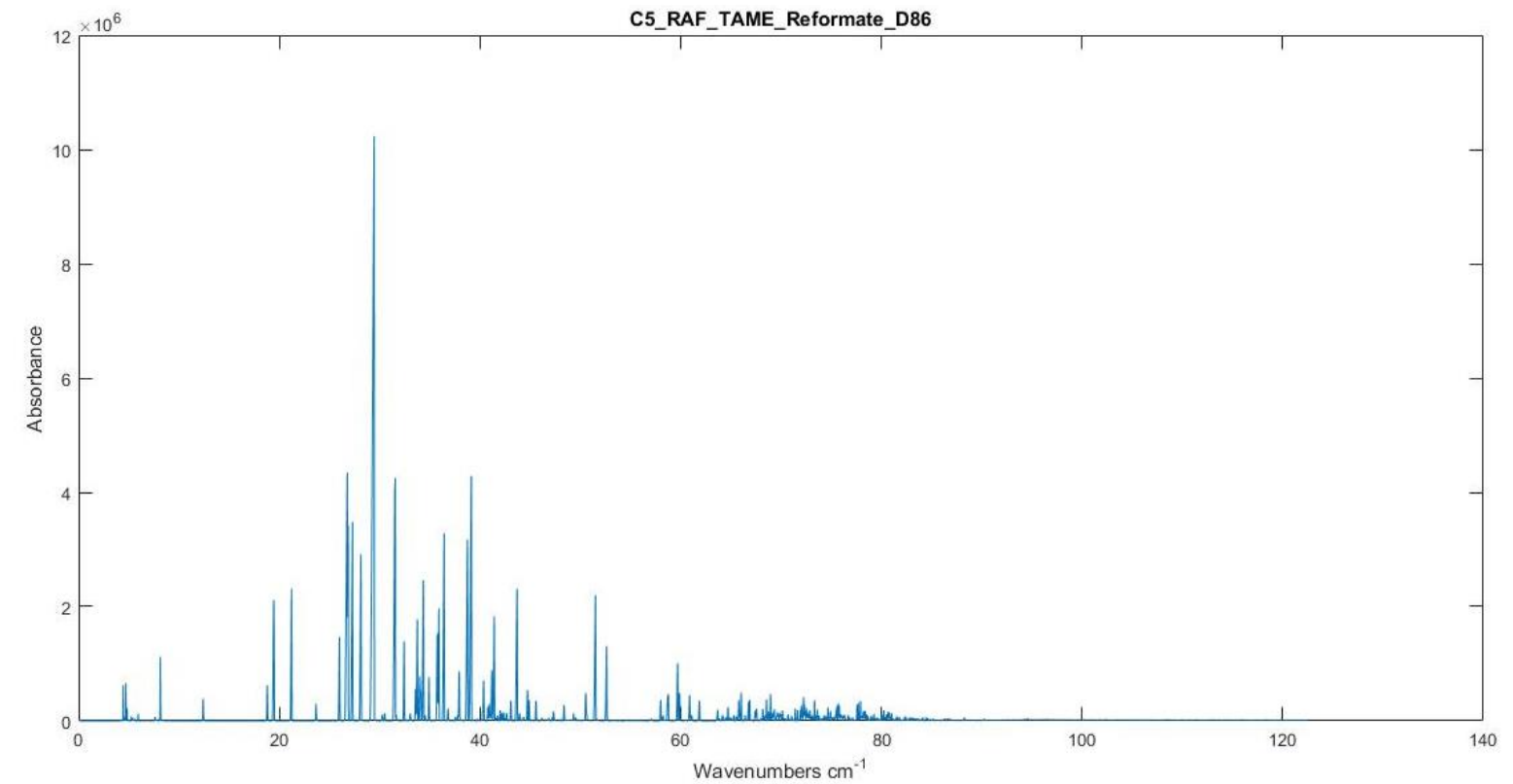


Εικόνα 43 GC-MS Alkylate Residue

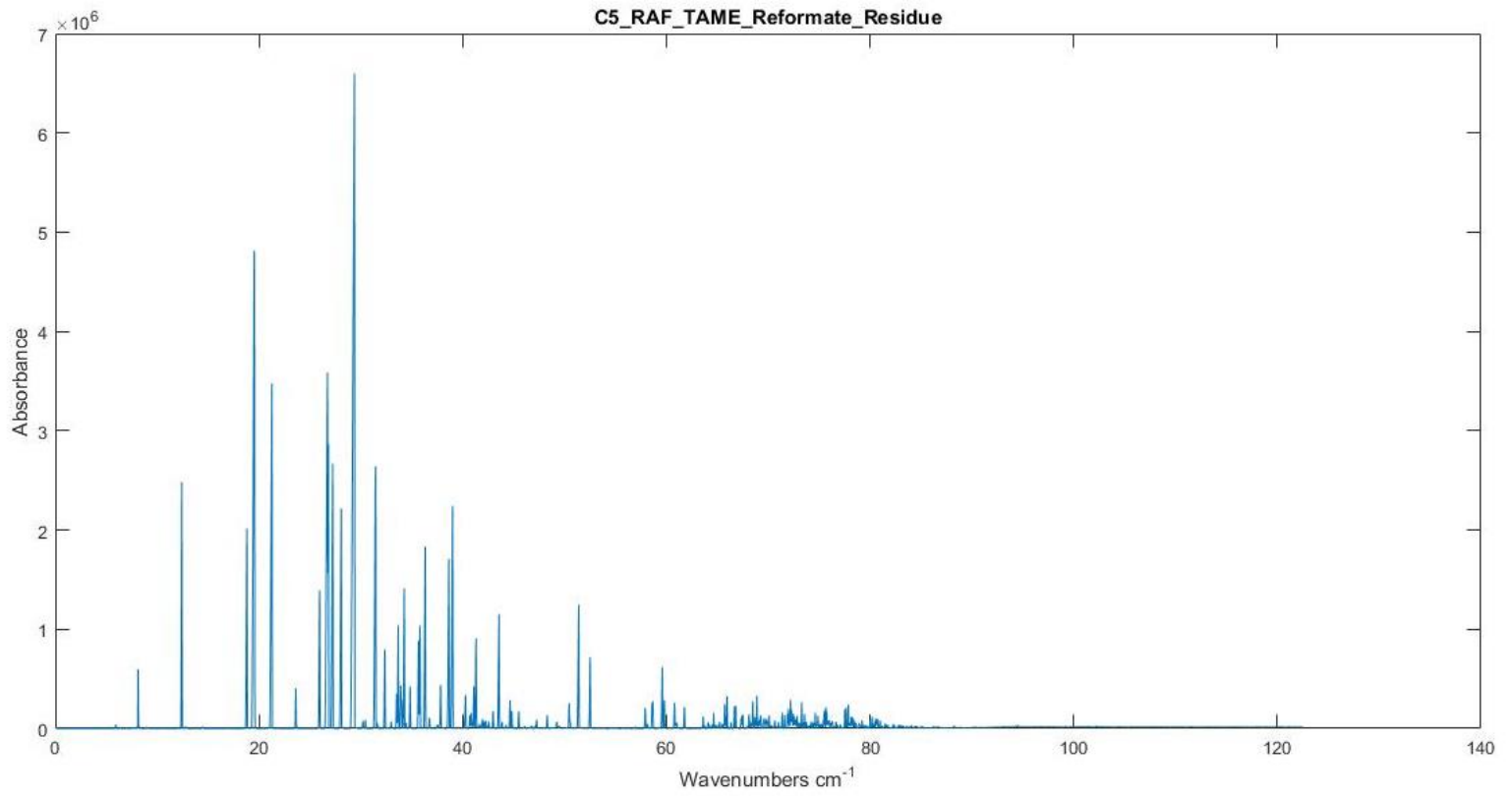
C5 RAF+TAME+Reformat



Εικόνα 44 GC-MS C5 RAF+TAME+Reformat Sample

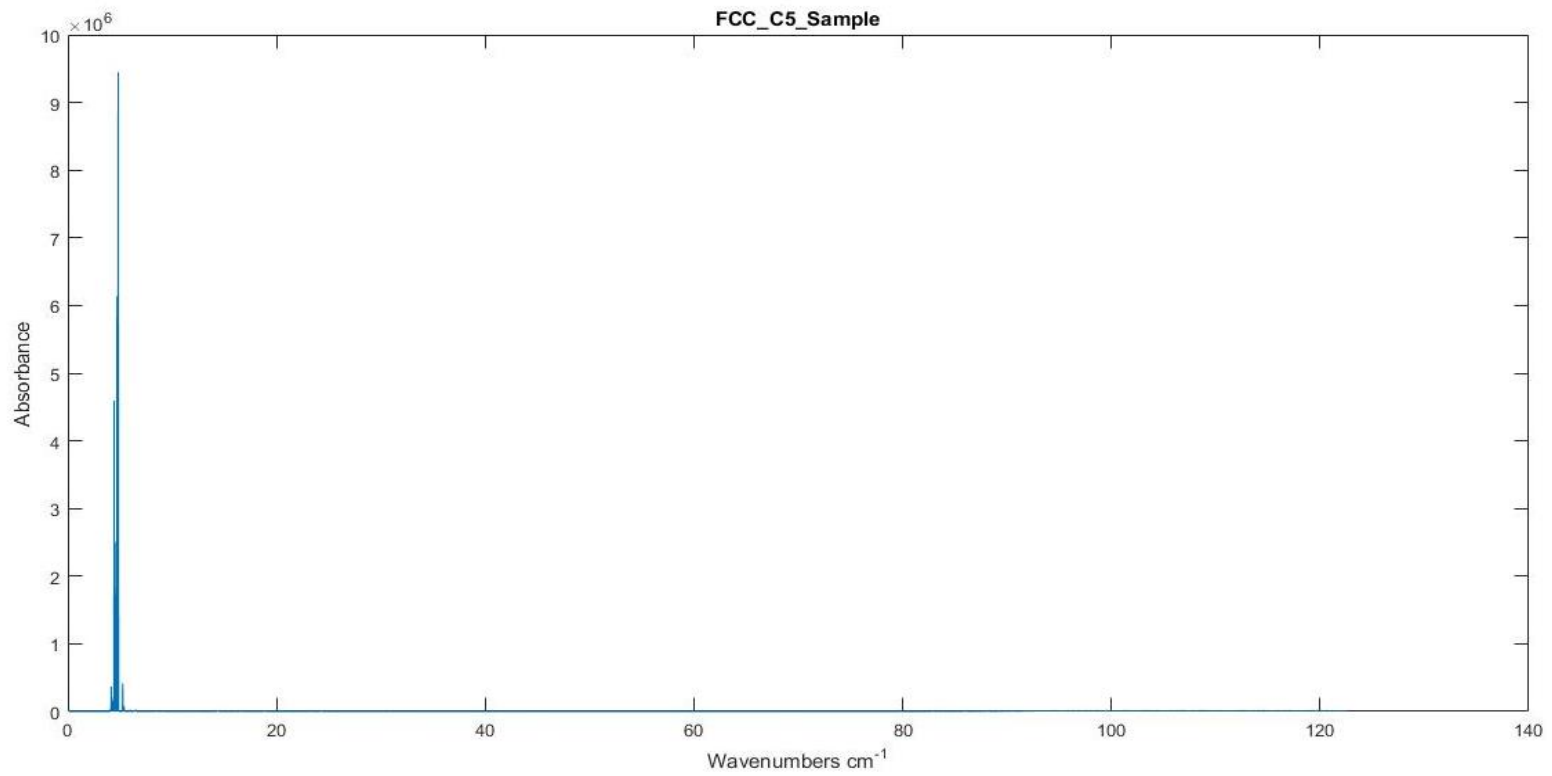


Εικόνα 45 GC-MS C5 RAF+TAME+Reformat D86

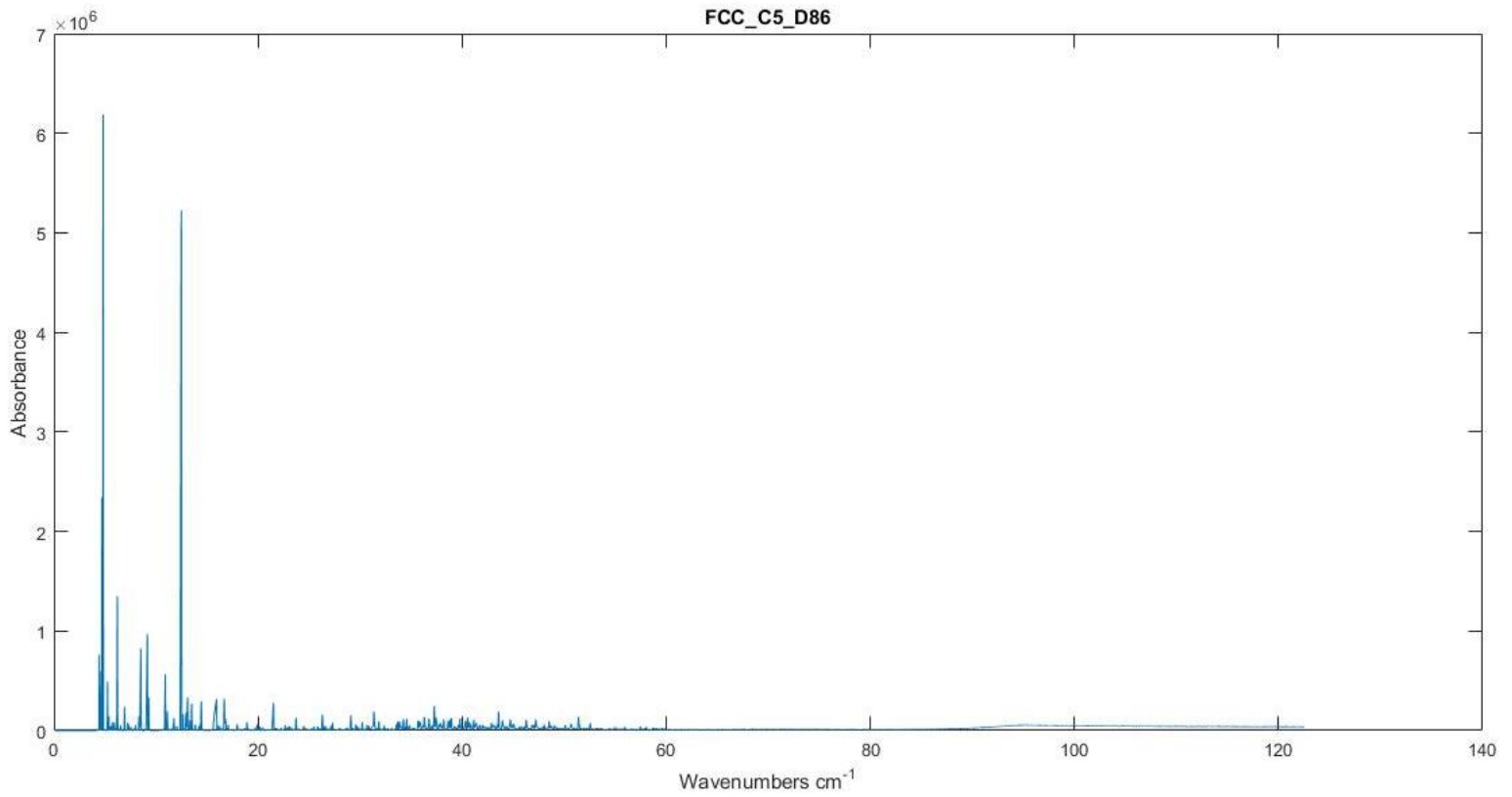


Εικόνα 46 C5 RAF+TAME+Reformato Residue

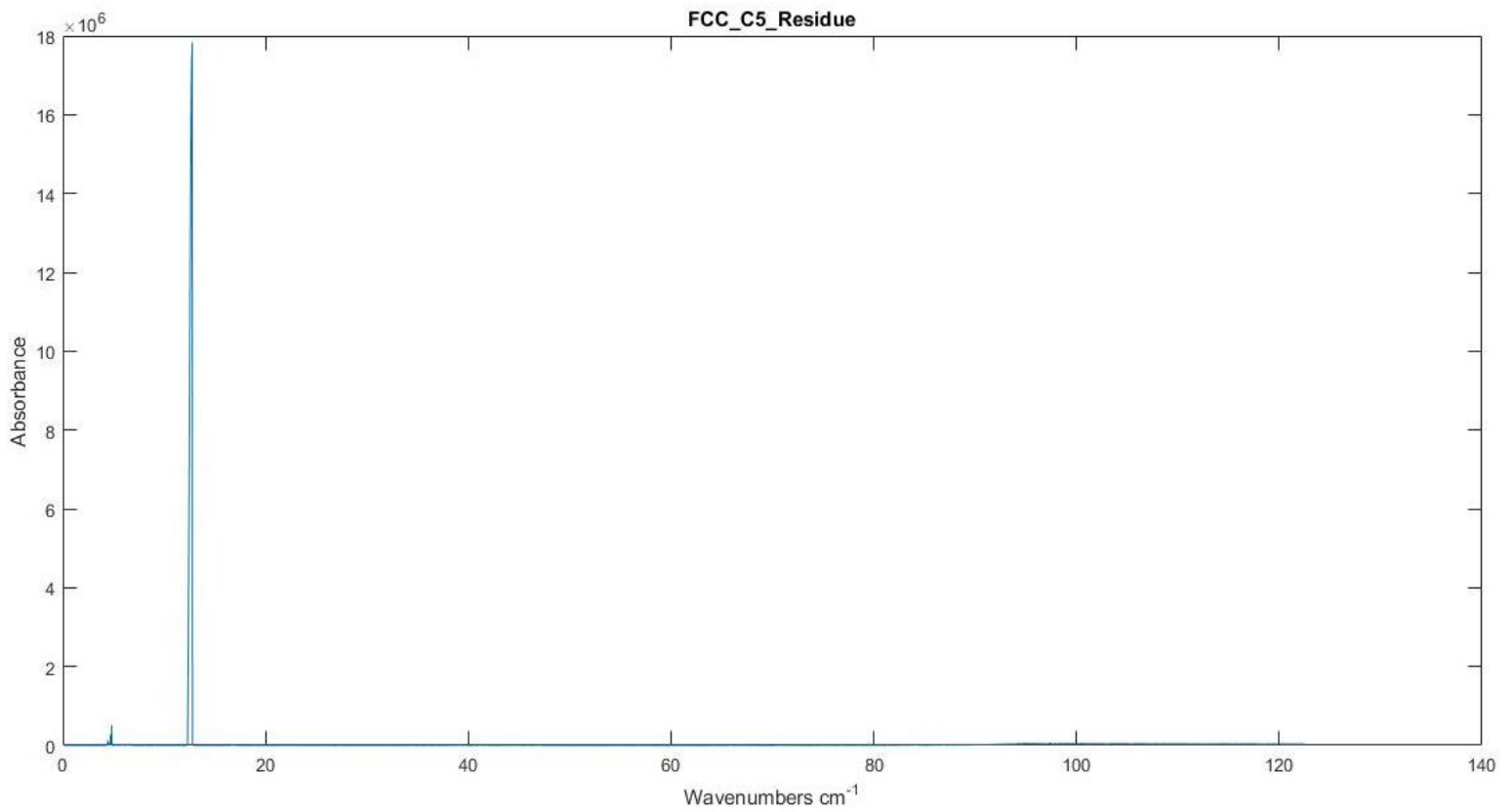
FCC C5



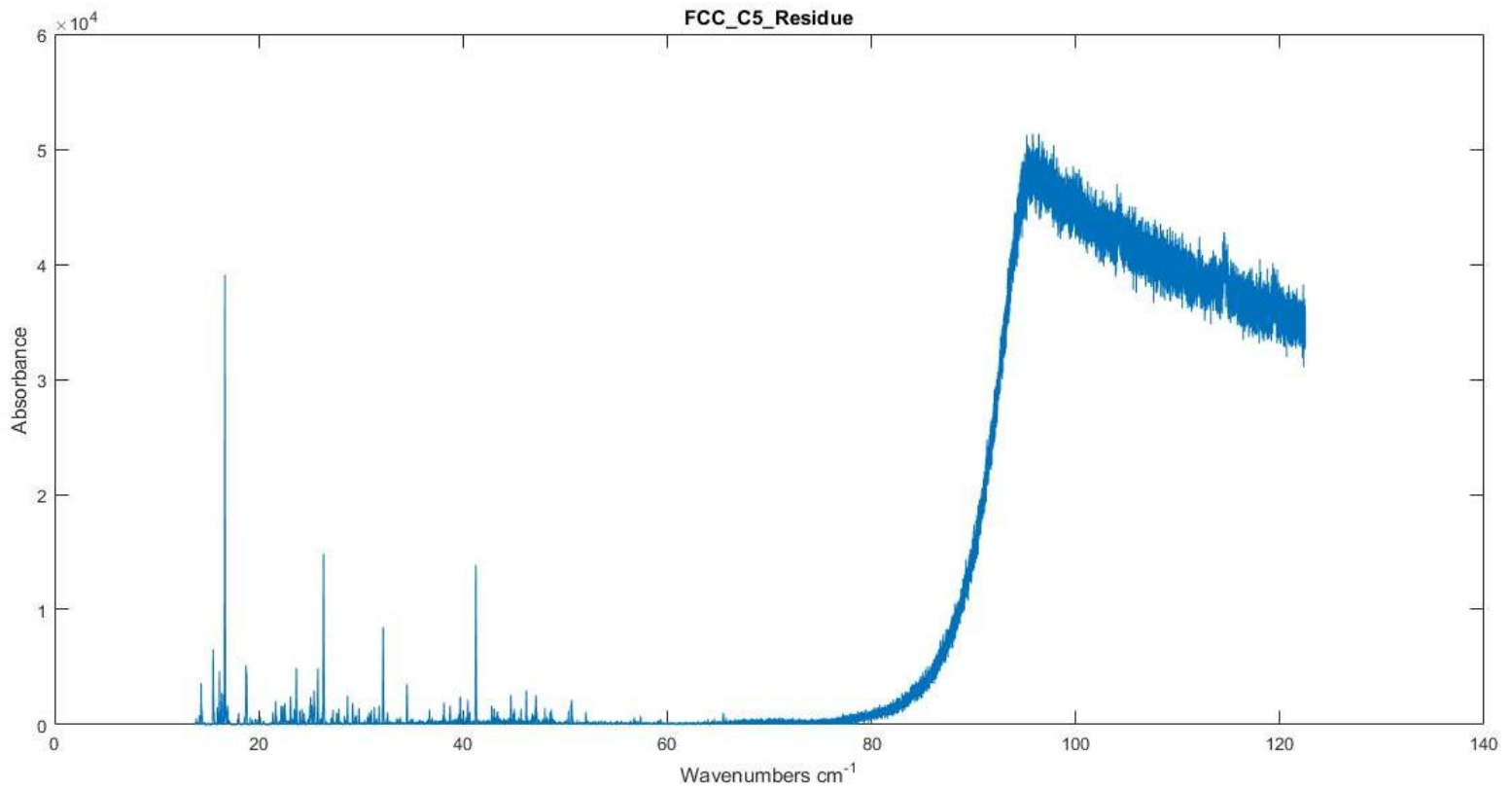
Εικόνα 4744 GC-MS FCC C5 Sample



Εικόνα 4845 GC-MS FCC C5 D86

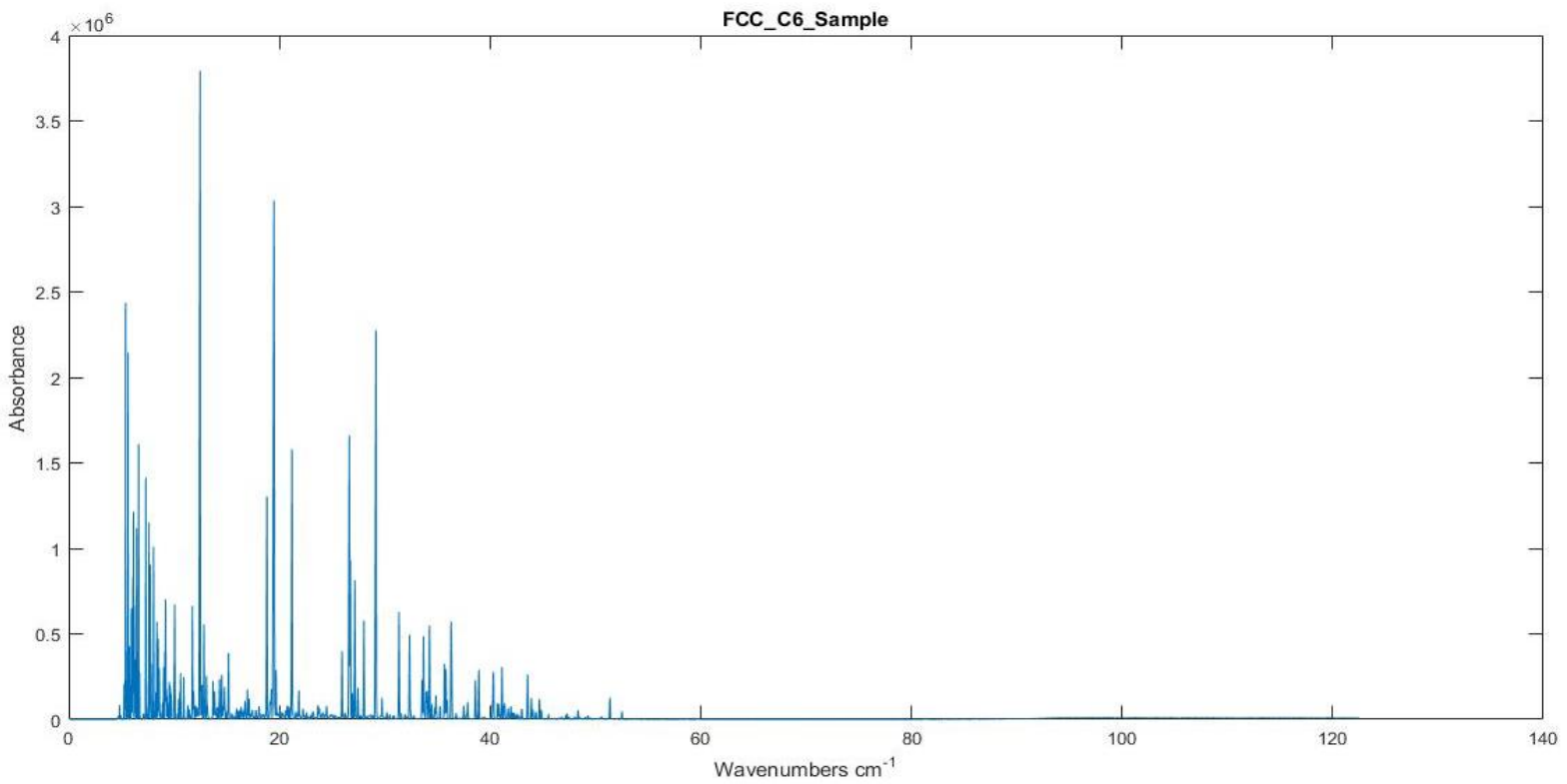


Εικόνα 49 FCC C5 Residue 1

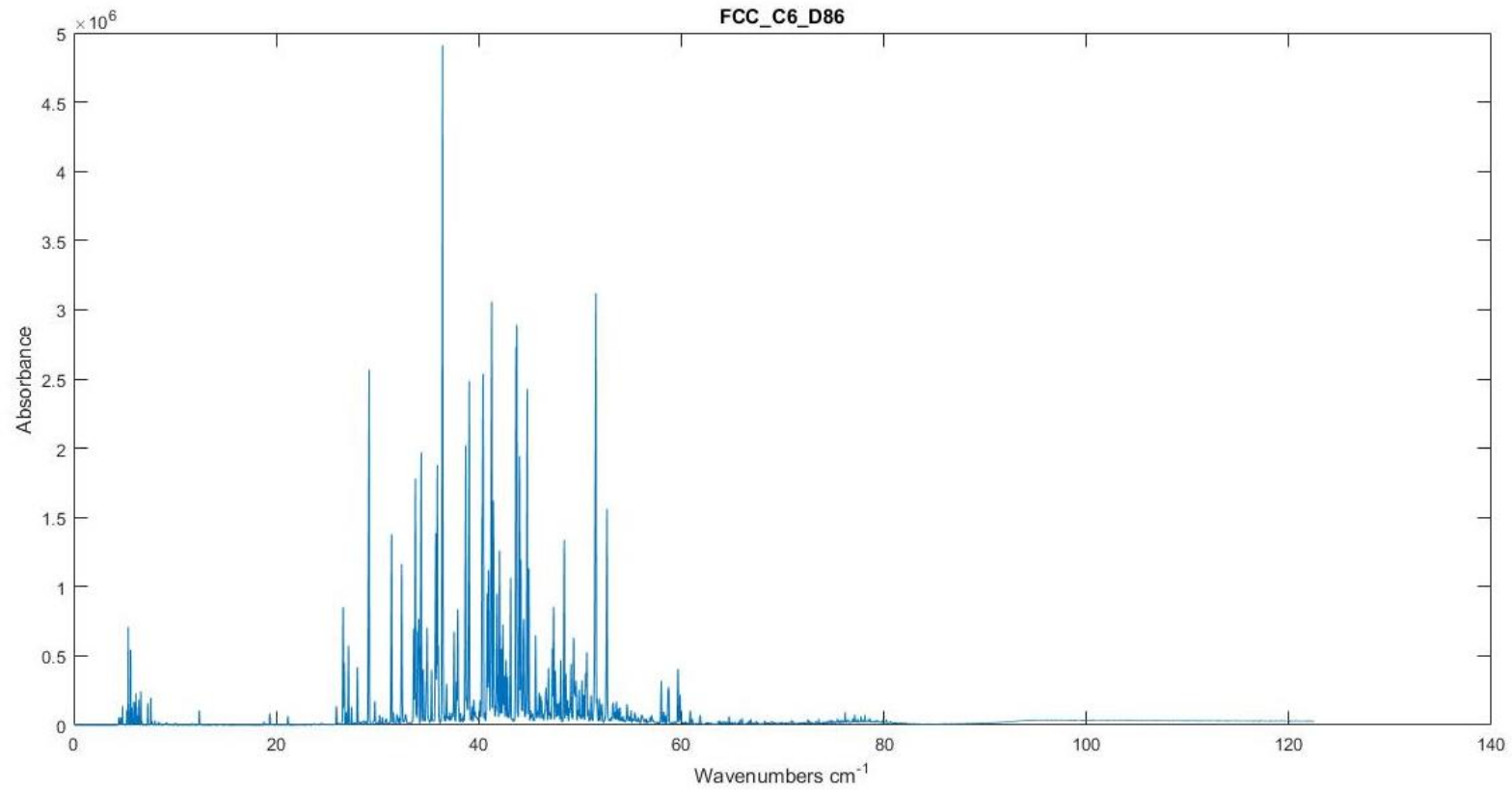


Εικόνα 50 FCC C5 Residue 2

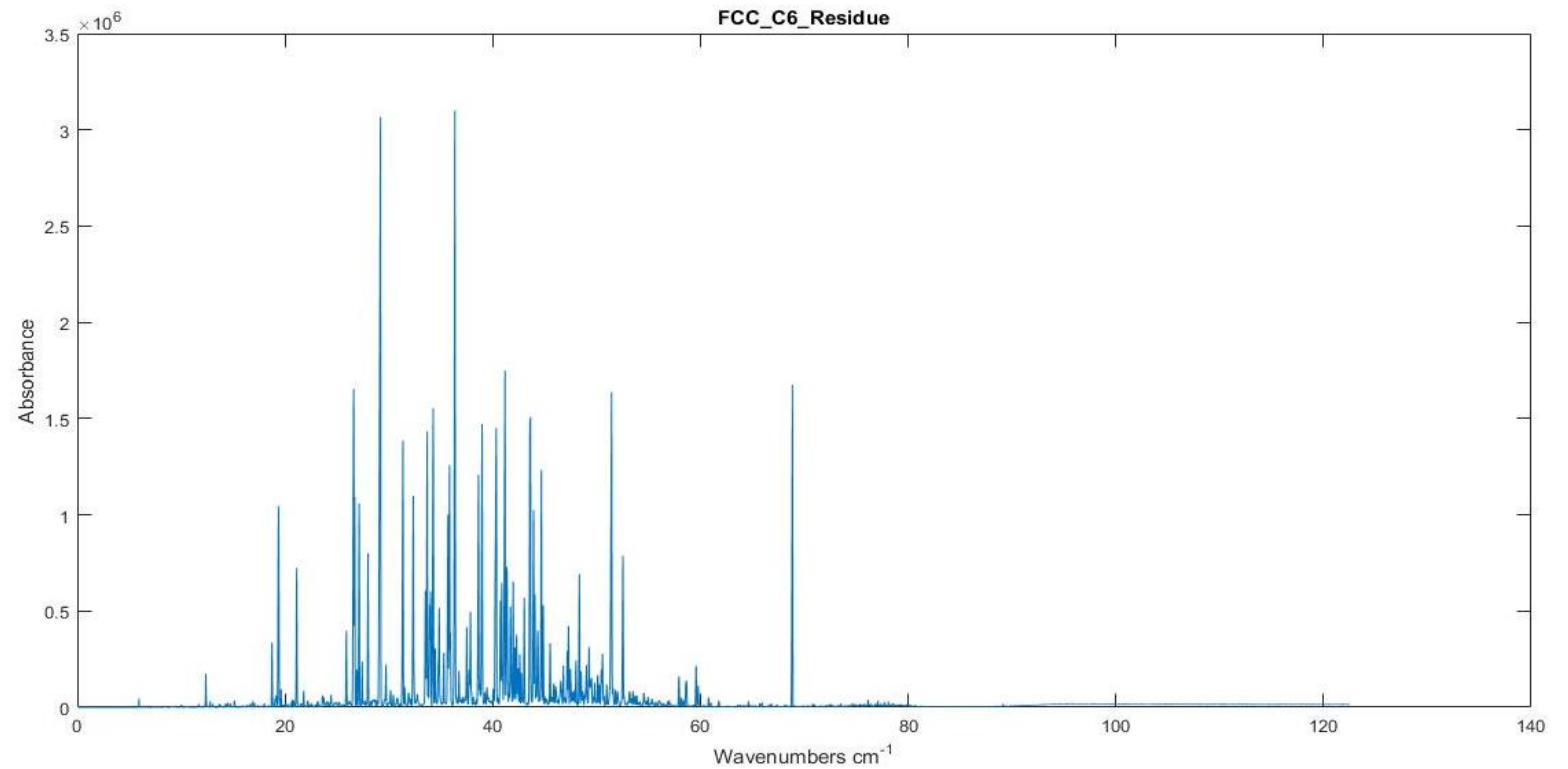
FCC C6+



Εικόνα 51 GC-MS FCC C6+ Sample

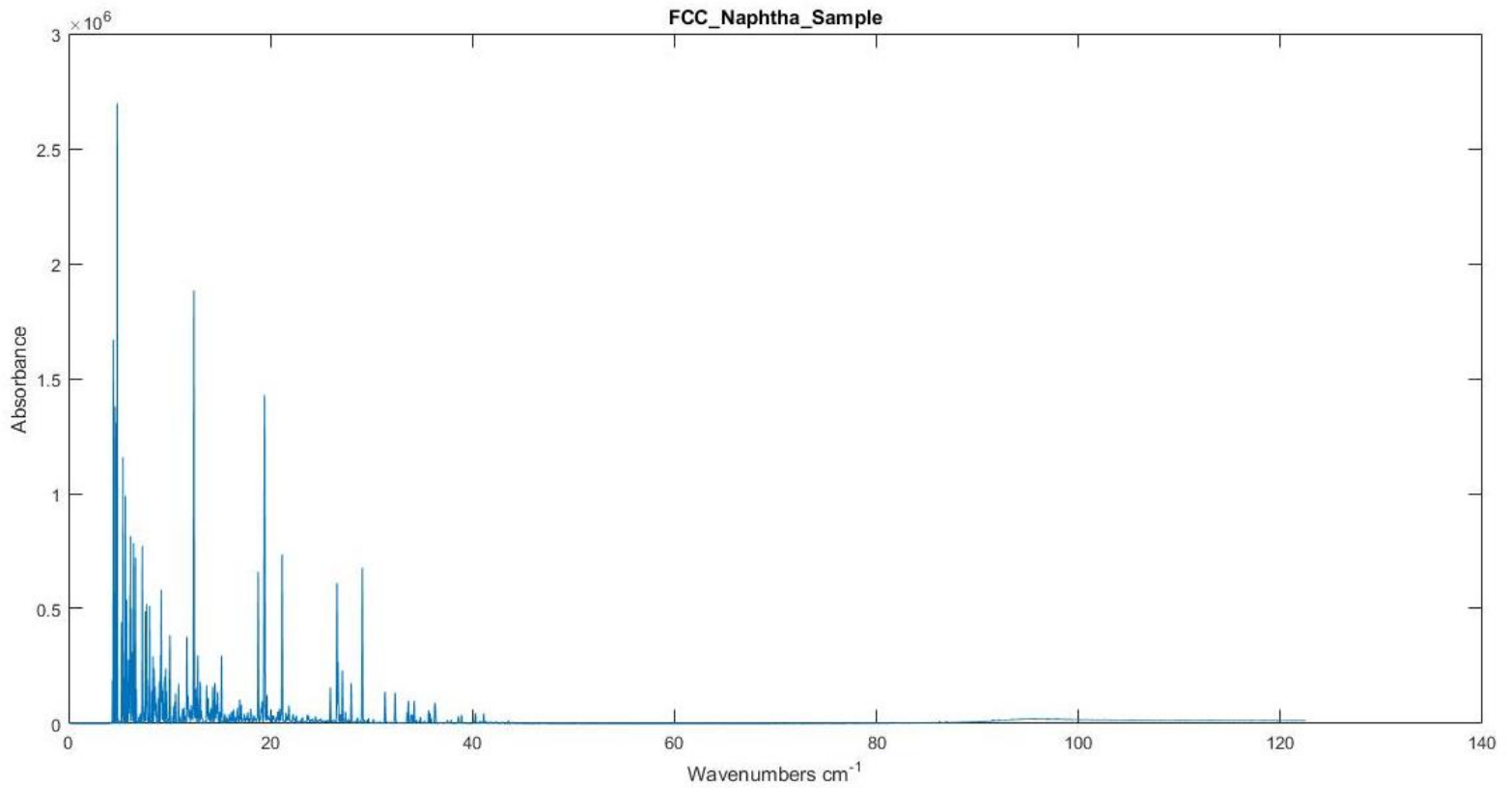


Εικόνα 52 GC-MS FCC C6+ D86

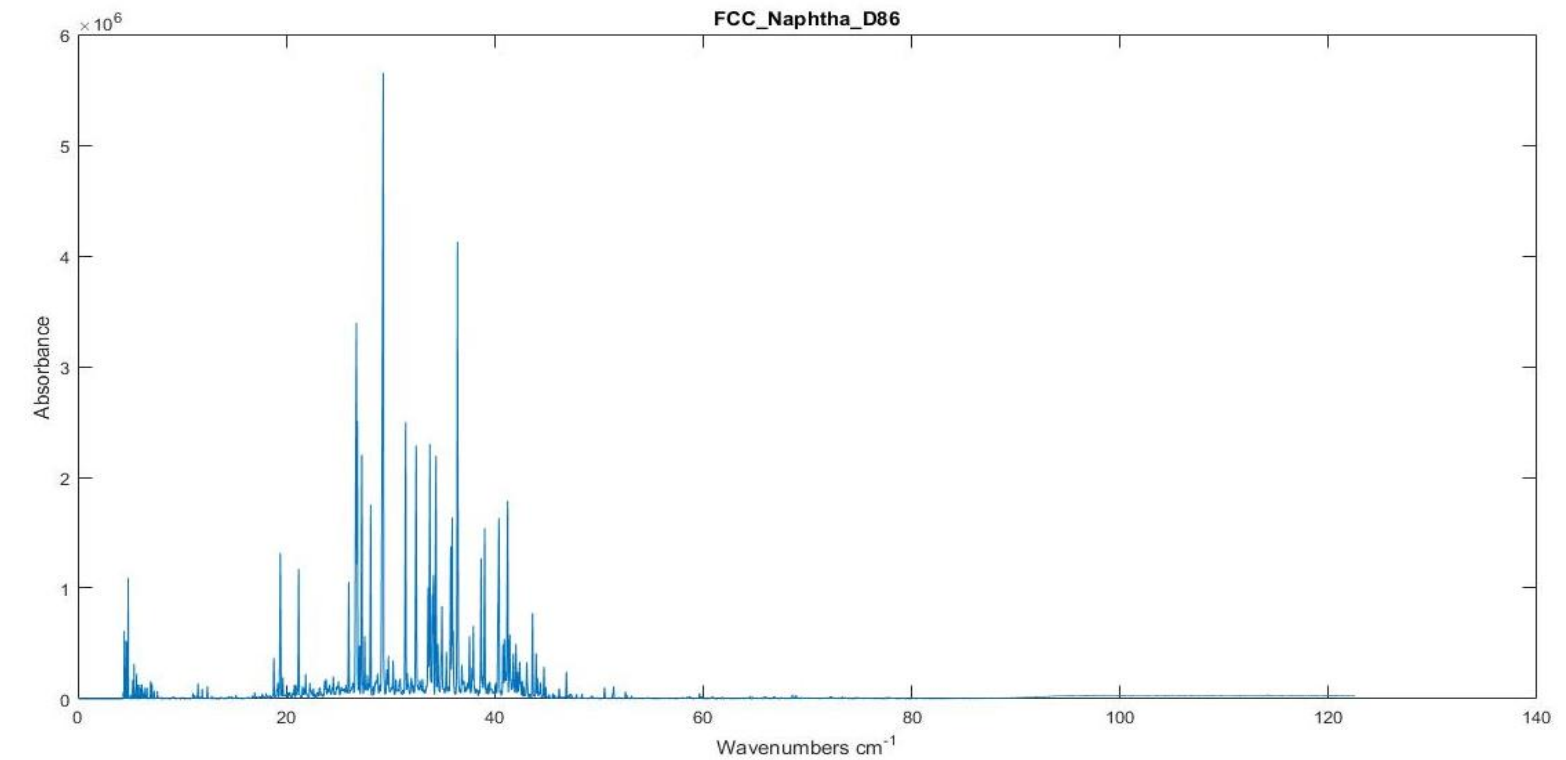


Εικόνα 53 GC-MS FCC C6+ Sample

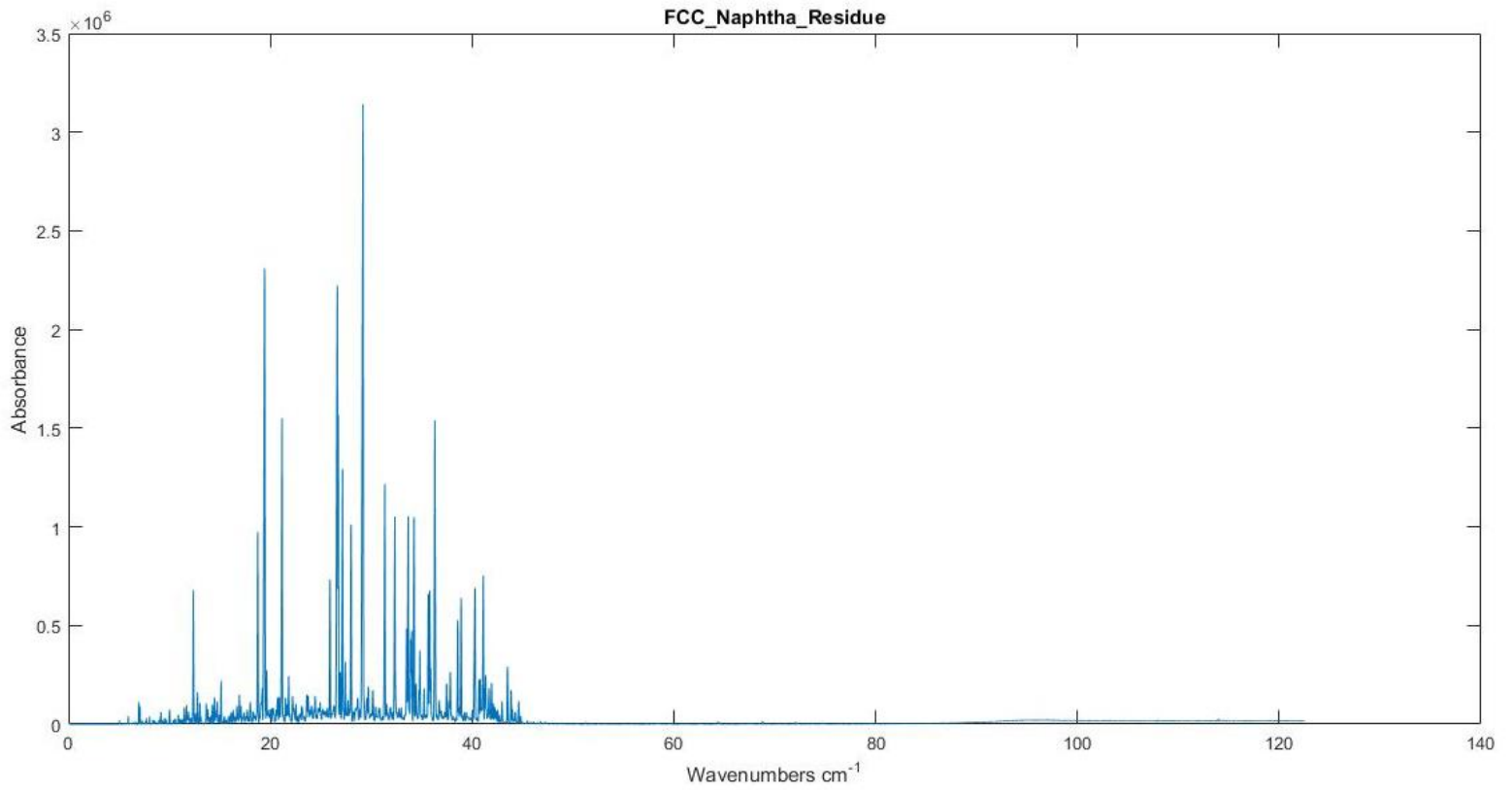
FCC Naphta



Εικόνα 5446 GC-MS FCC Naphta Sample

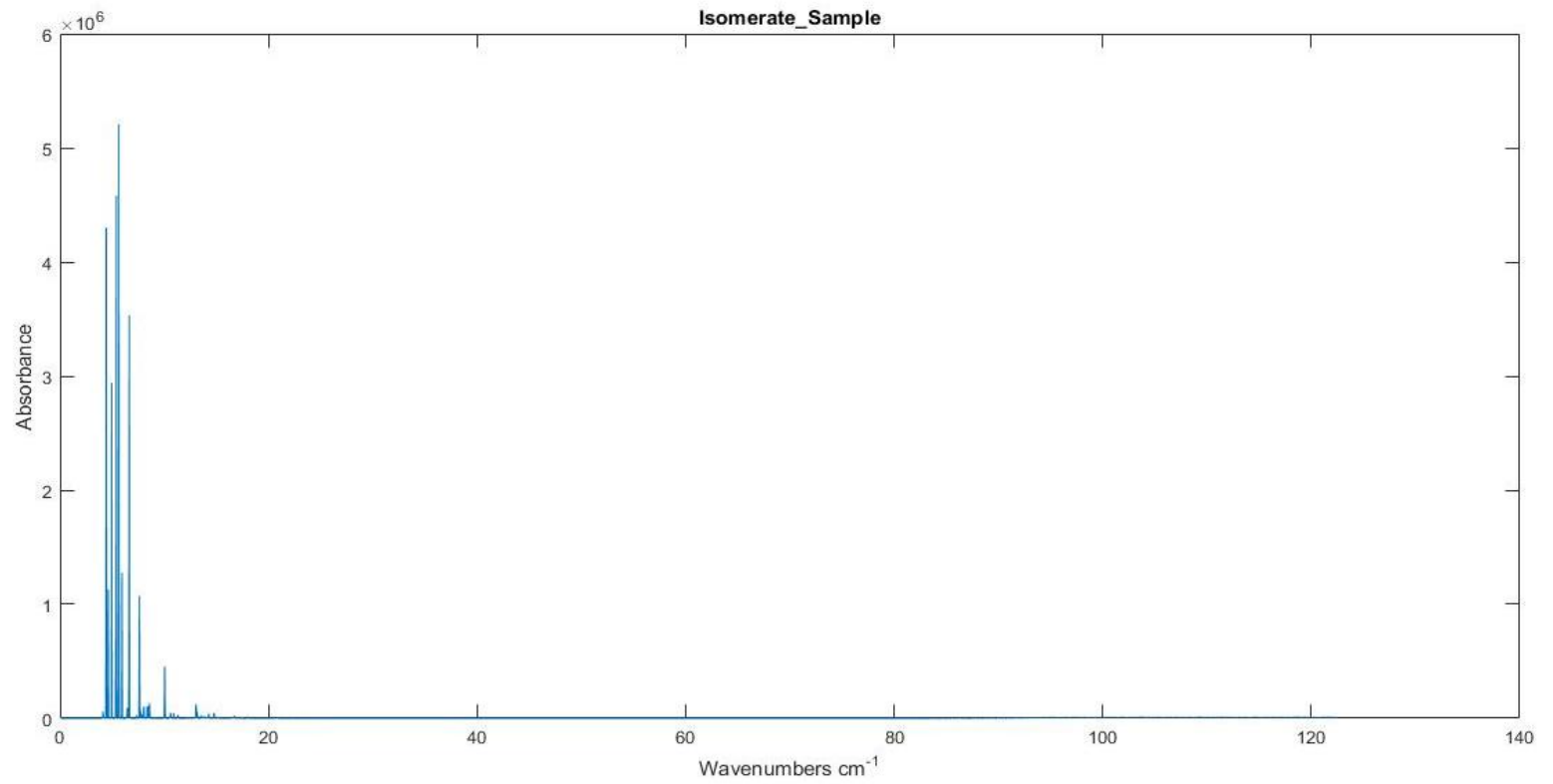


Εικόνα 5547 GC-MS FCC Naphta D86

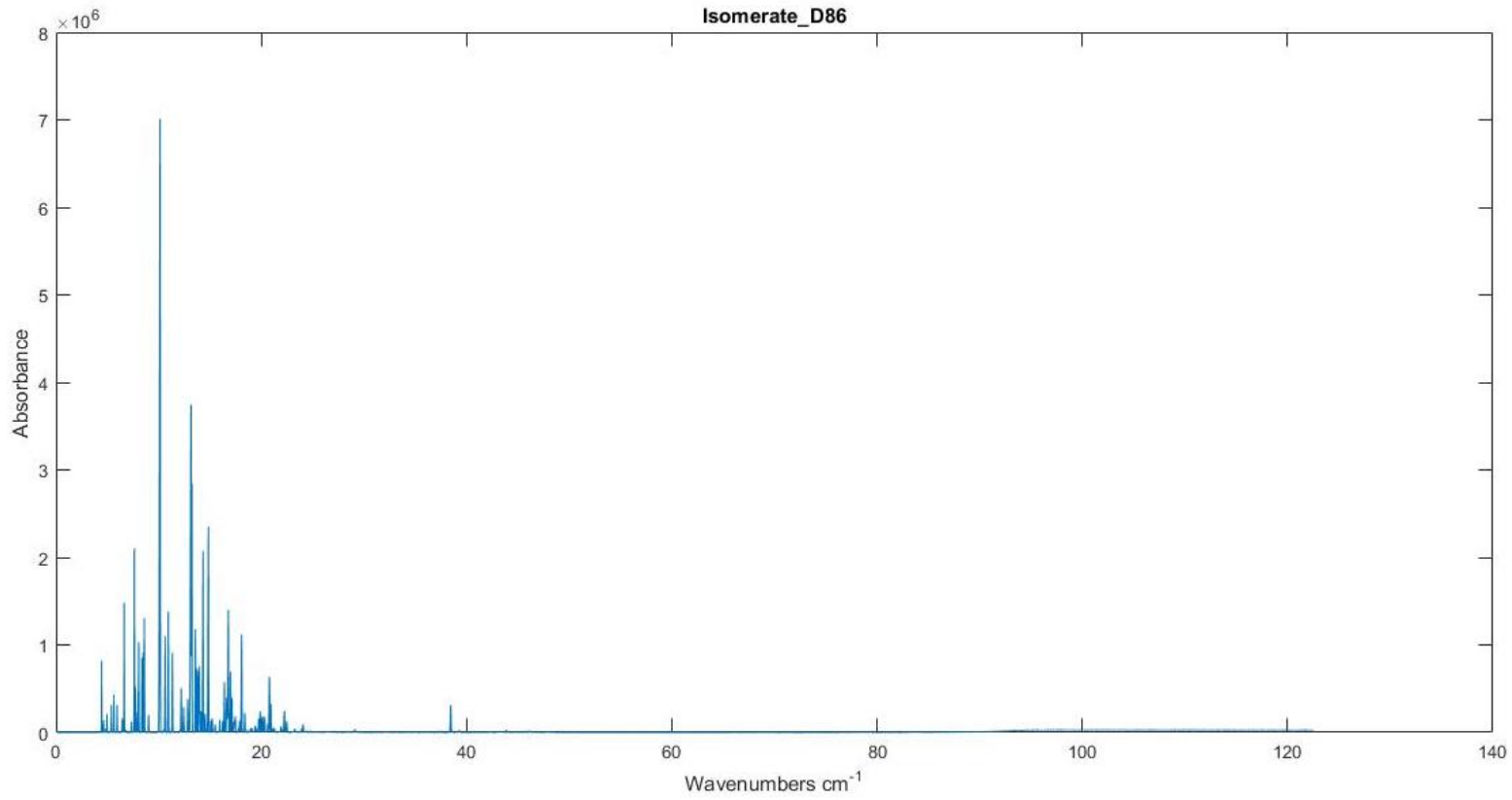


Εικόνα 56 GC-MS FCC Naphtha Residue

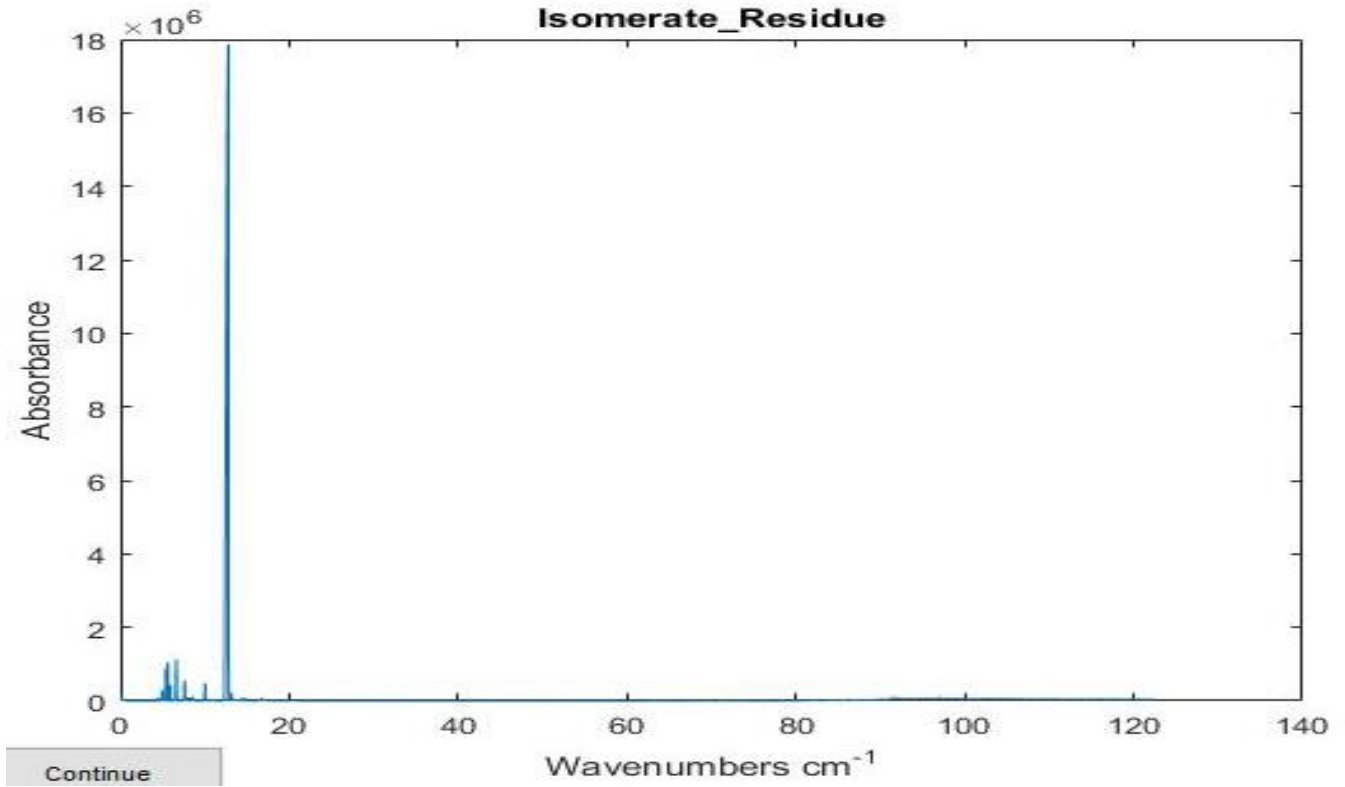
Isomerate



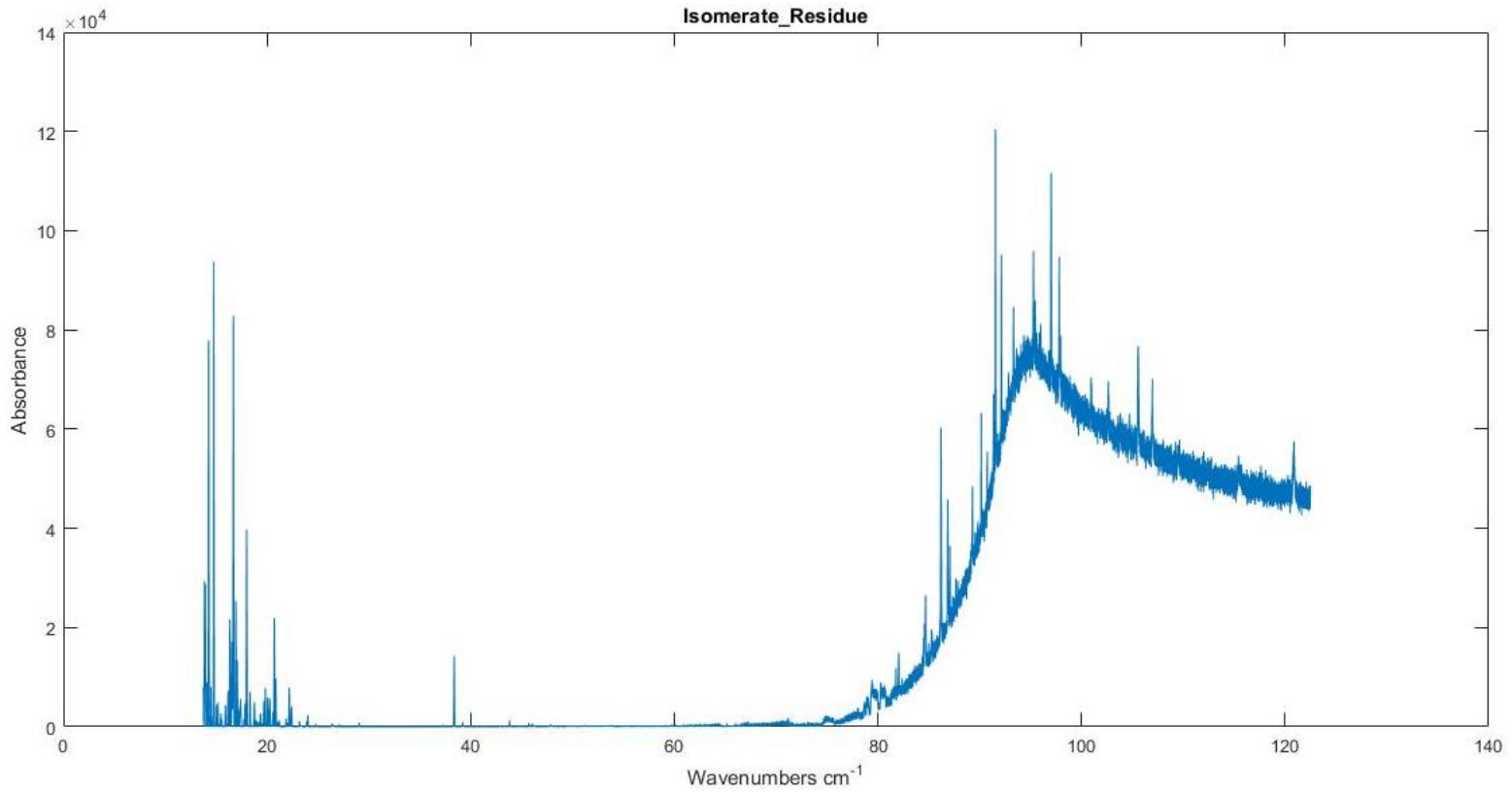
Εικόνα 57 GC-MS Isomerate Sample



Εικόνα 58 GC-MS Isomerate D86

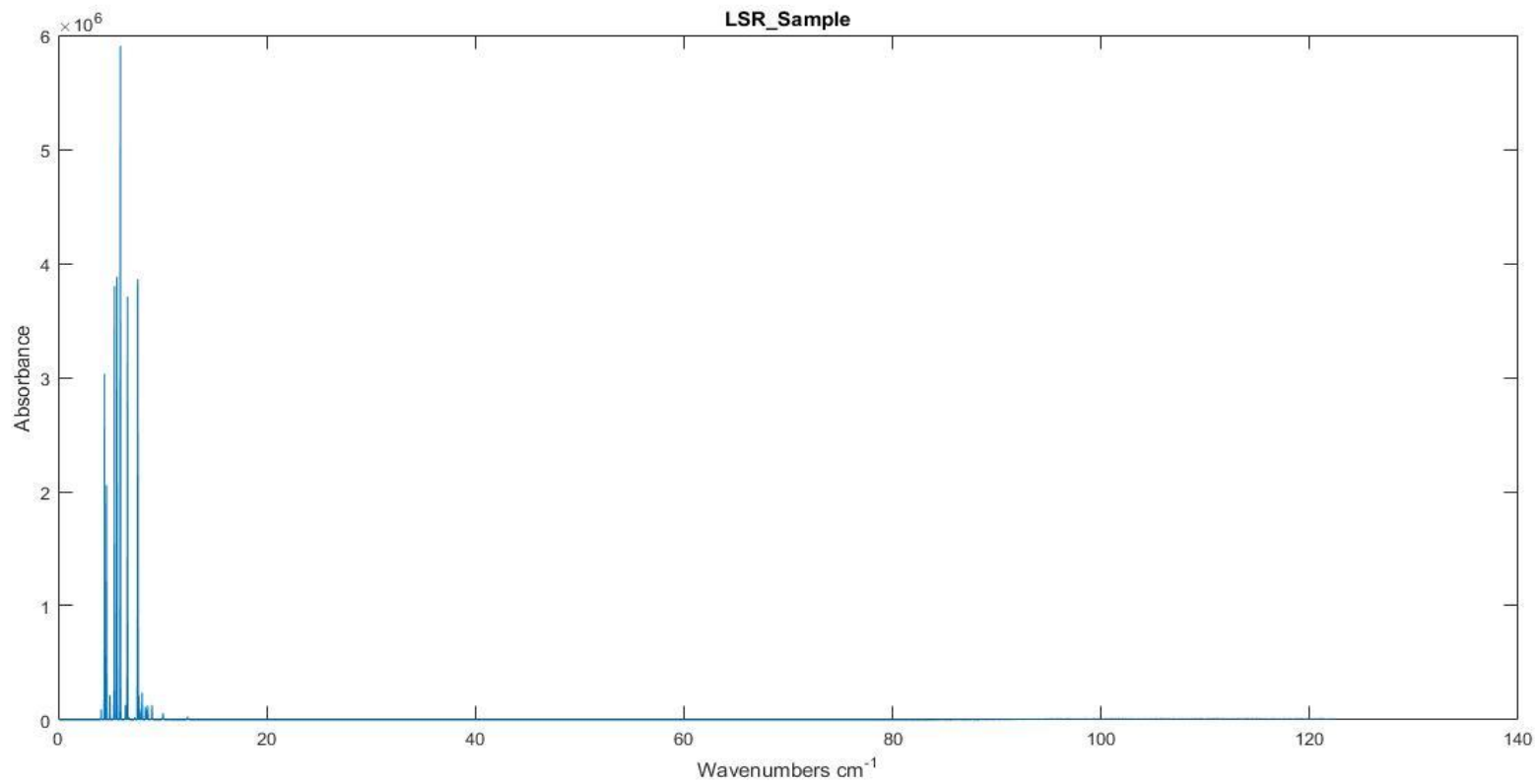


Εικόνα 59 GC-MS Isomerate Residue

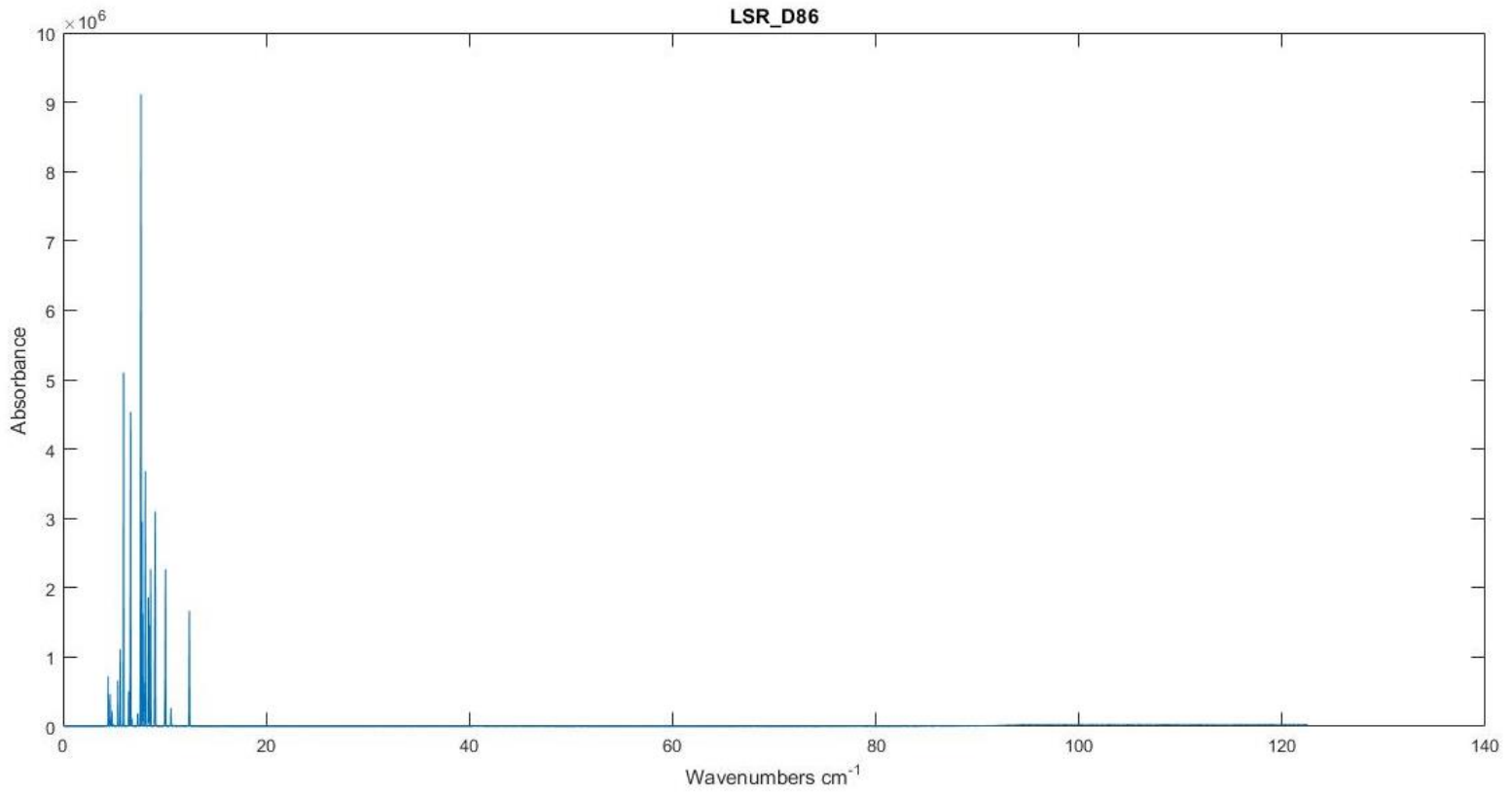


Εικόνα 480 GC-MS Isomerate Residue

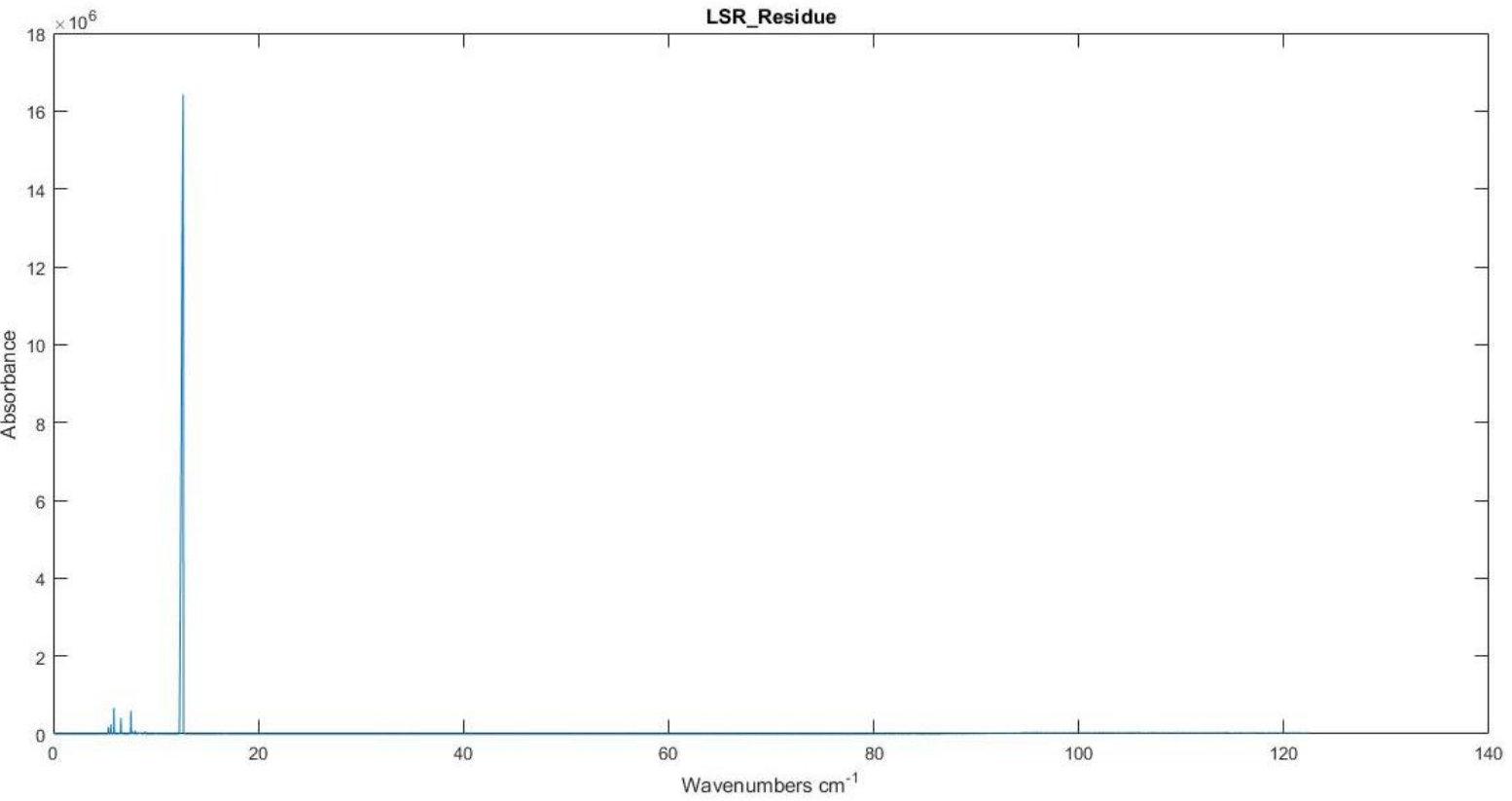
LSR



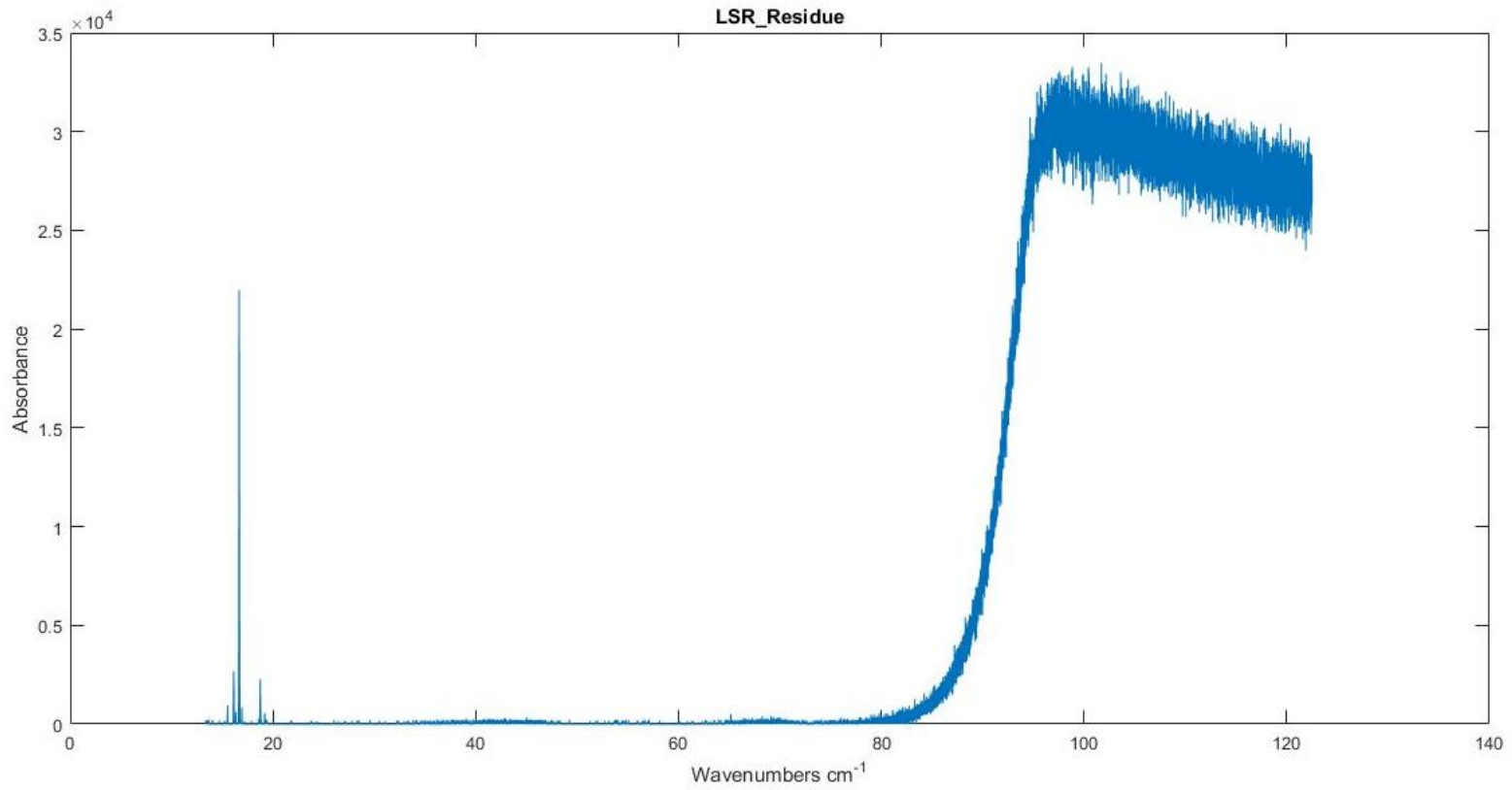
Εικόνα 6149 GC-MS LSR Sample



Εικόνα 62 GC-MS LSR D86

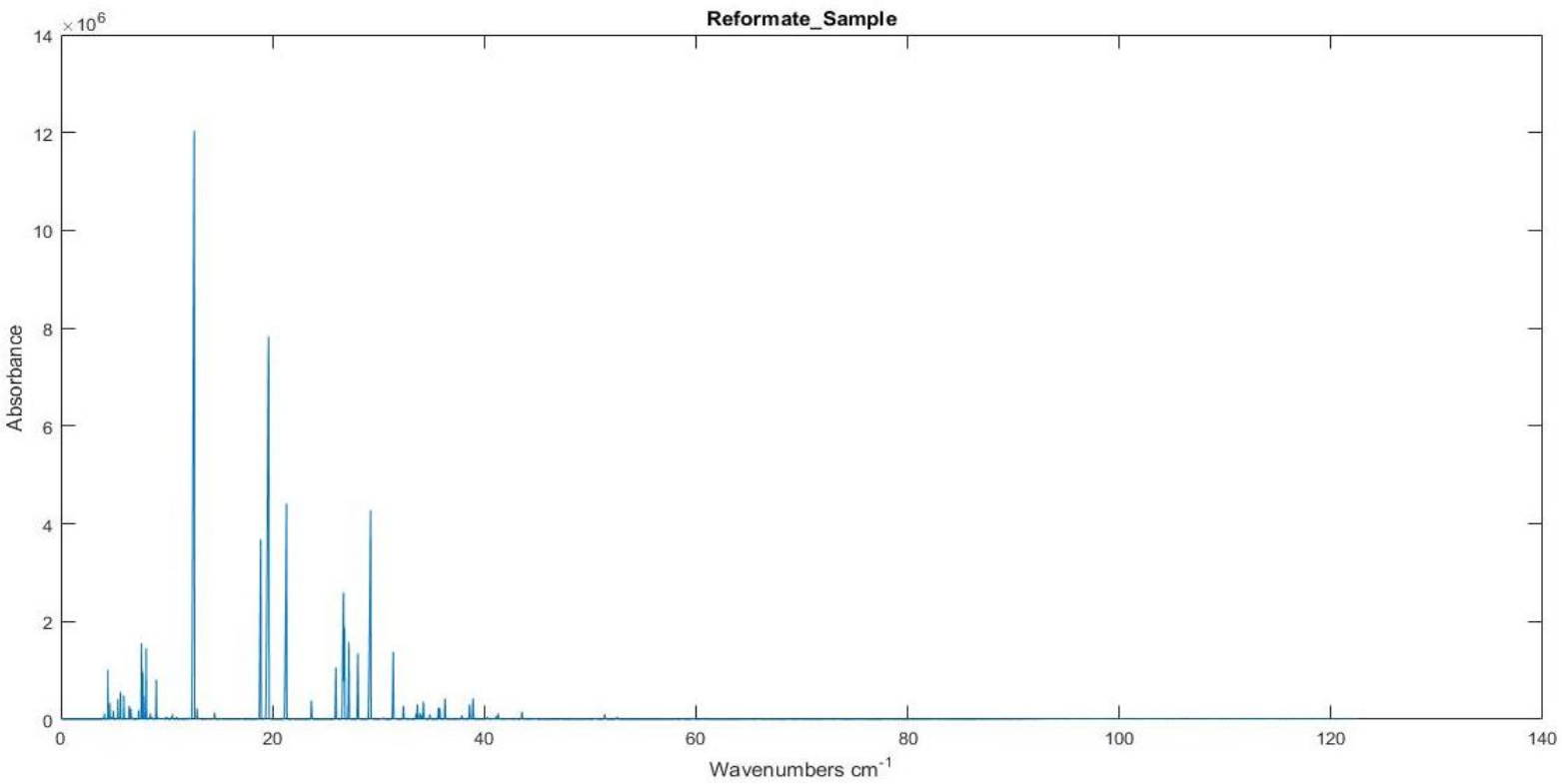


Εικόνα 63 GC-MS LSR Residue

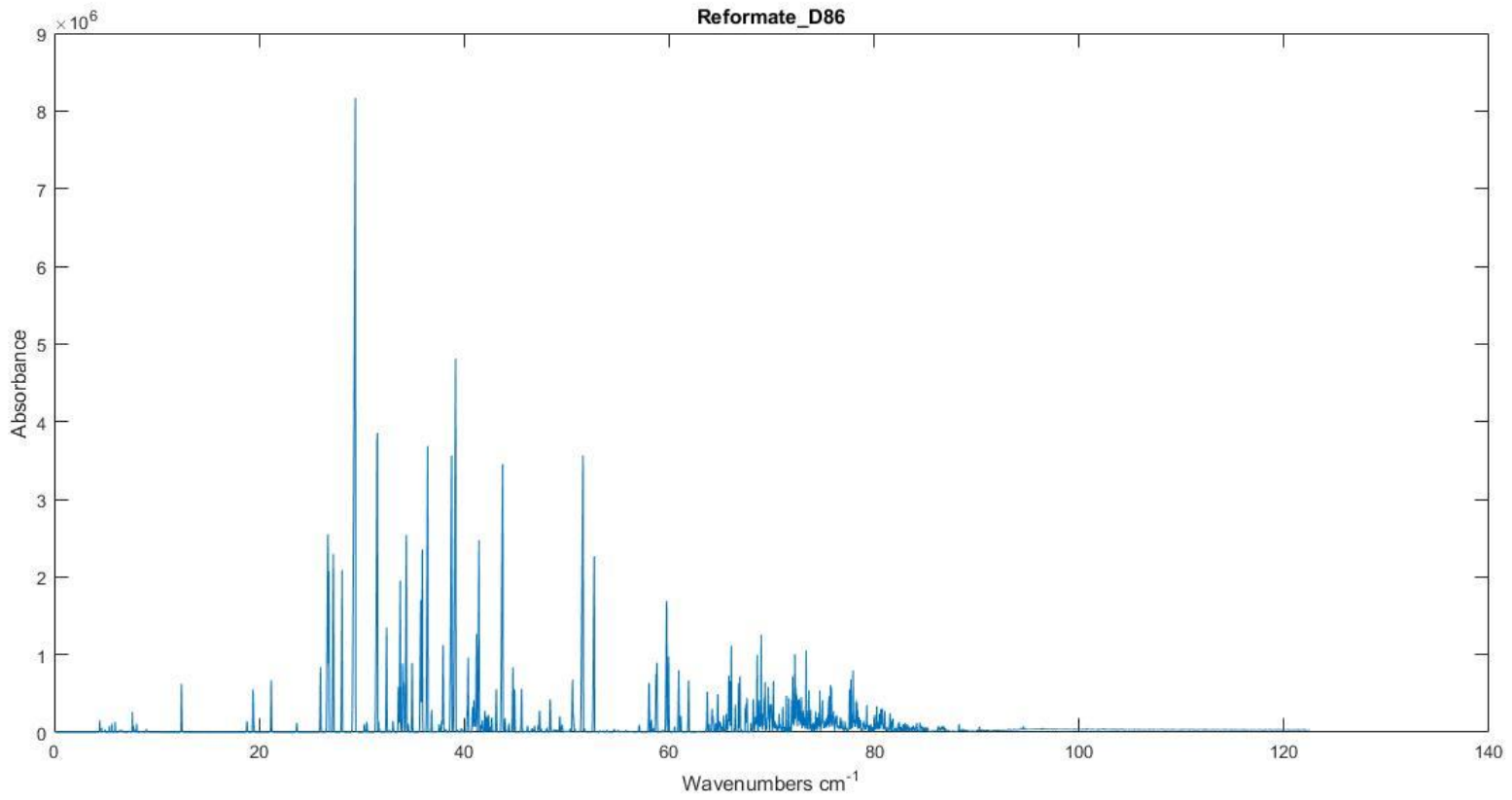


Εικόνα 64 GC-MS LSR Residue

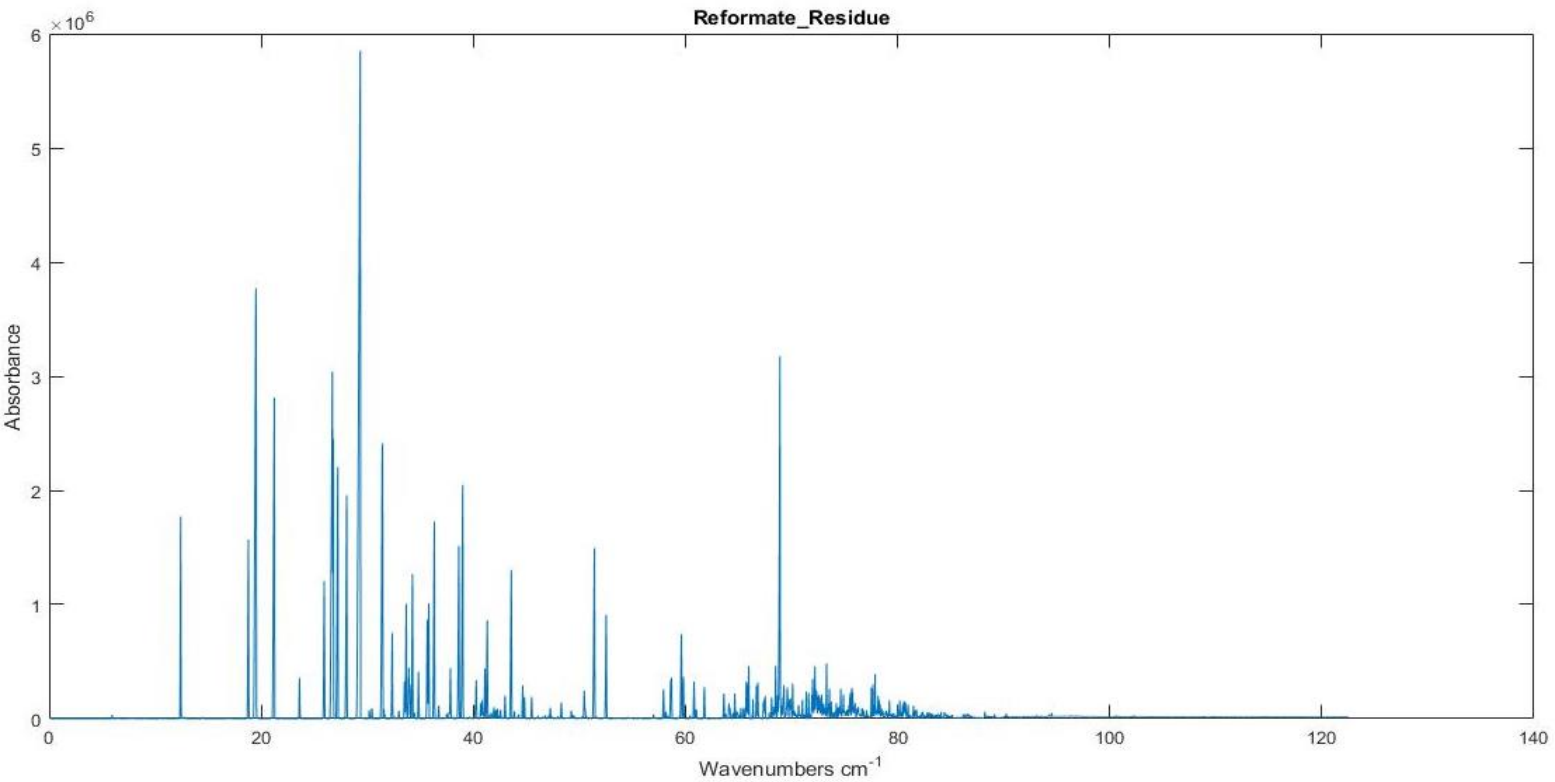
Reformat



Εικόνα 65 GC-MS Reformat Sample

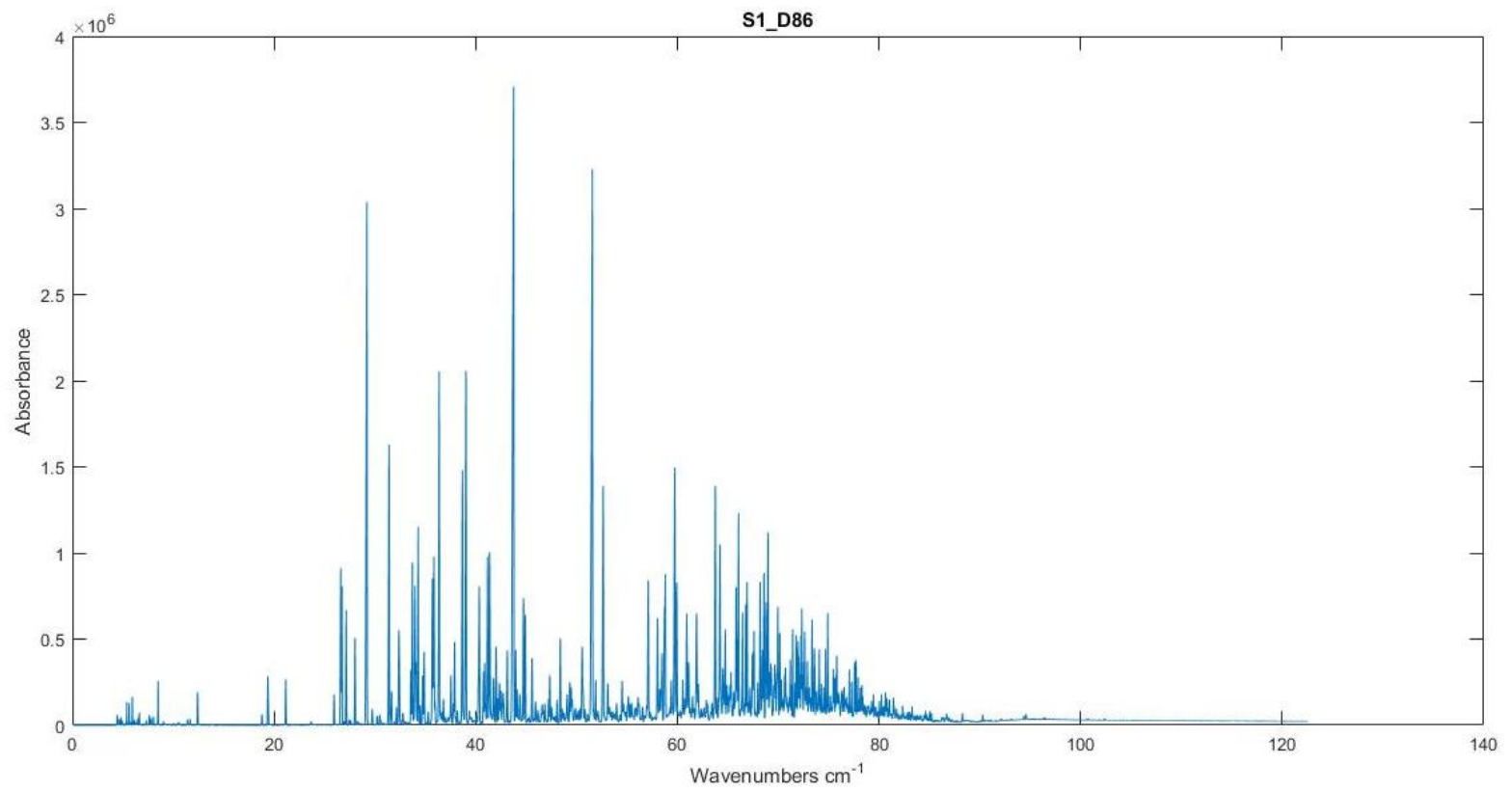


Εικόνα 66 GC-MS Reformat D86

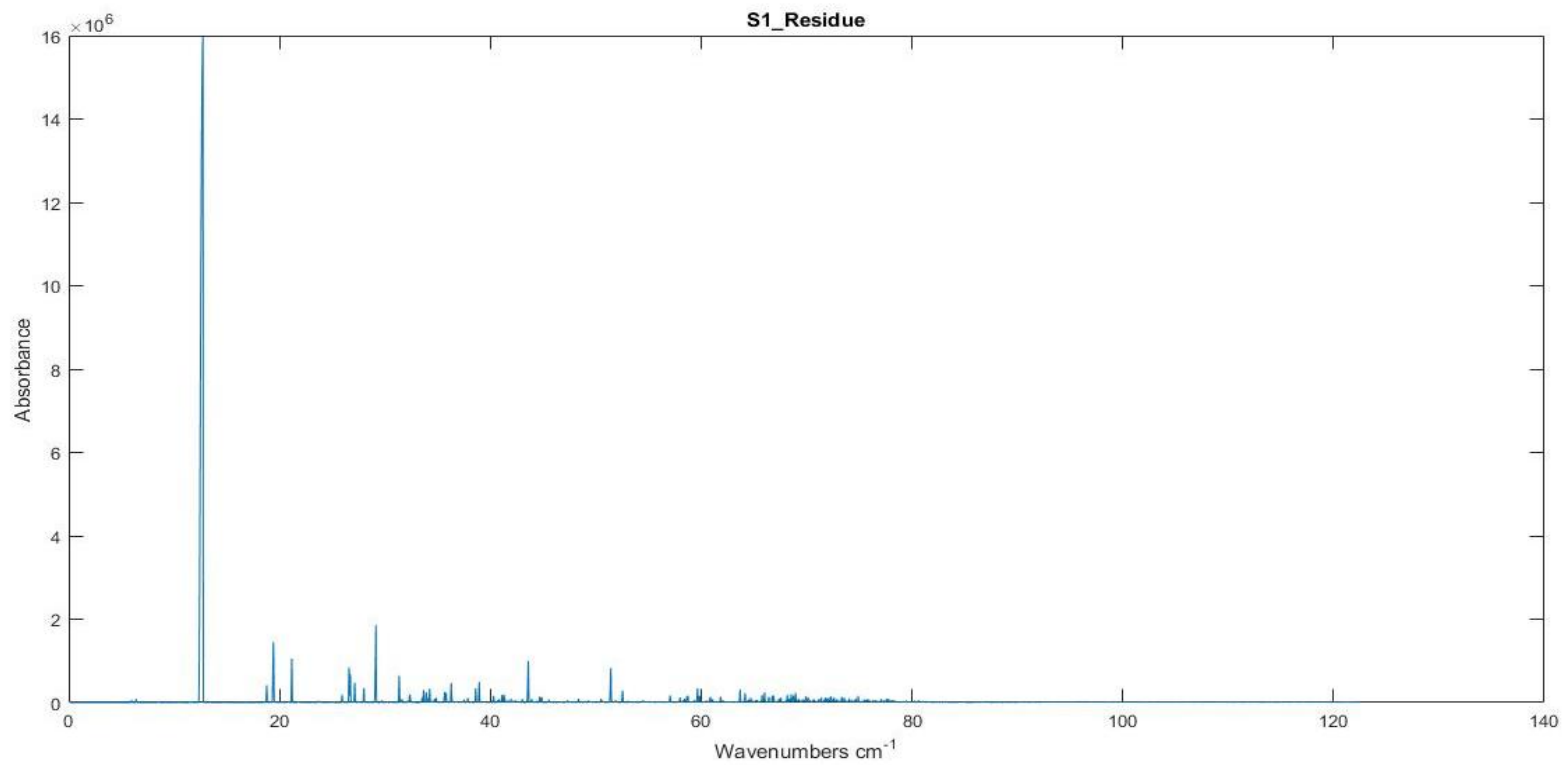


Εικόνα 67 GC-MS Reformat Residue

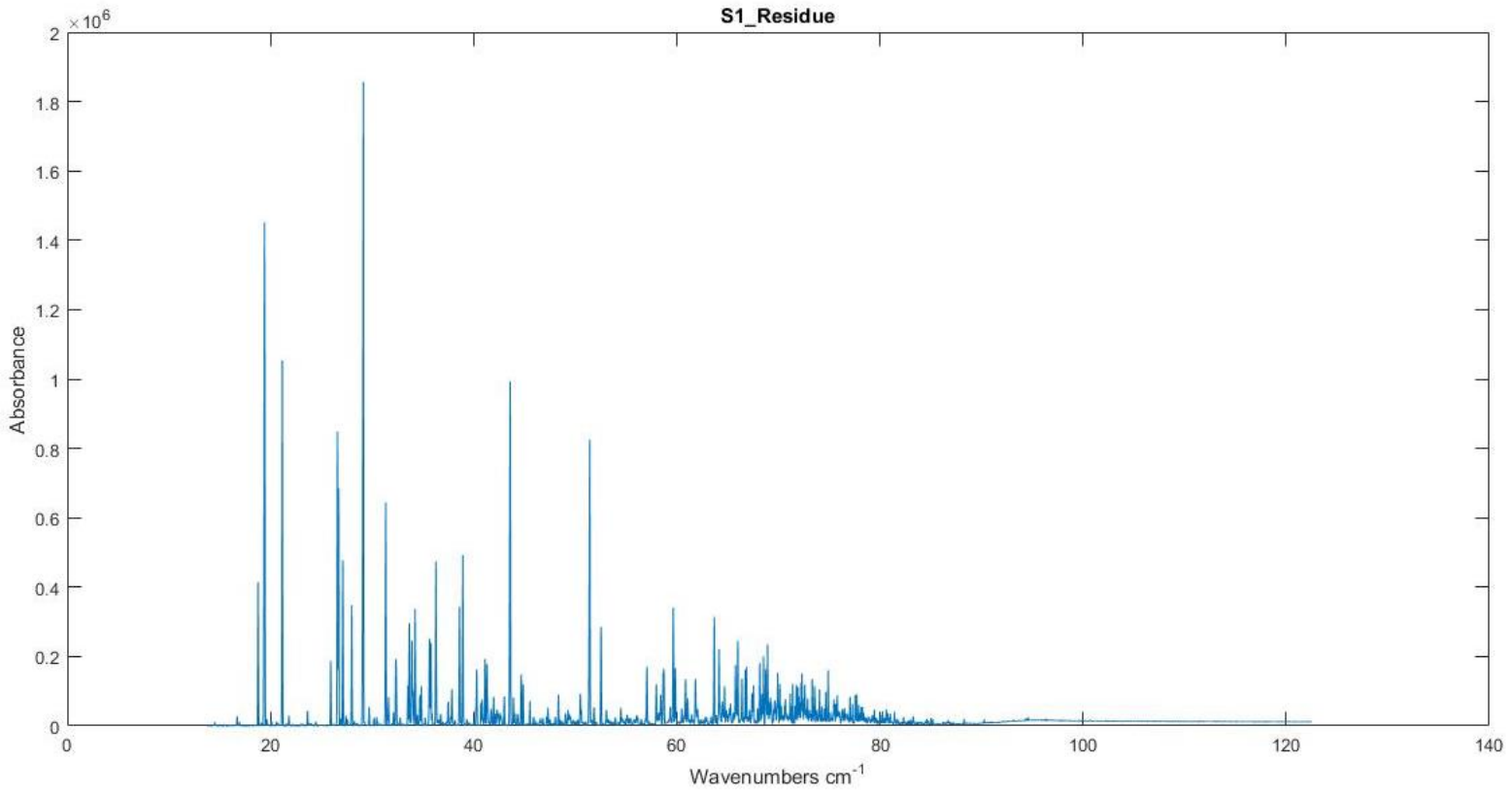
S1



Εικόνα 68 GC-MS S1 D86

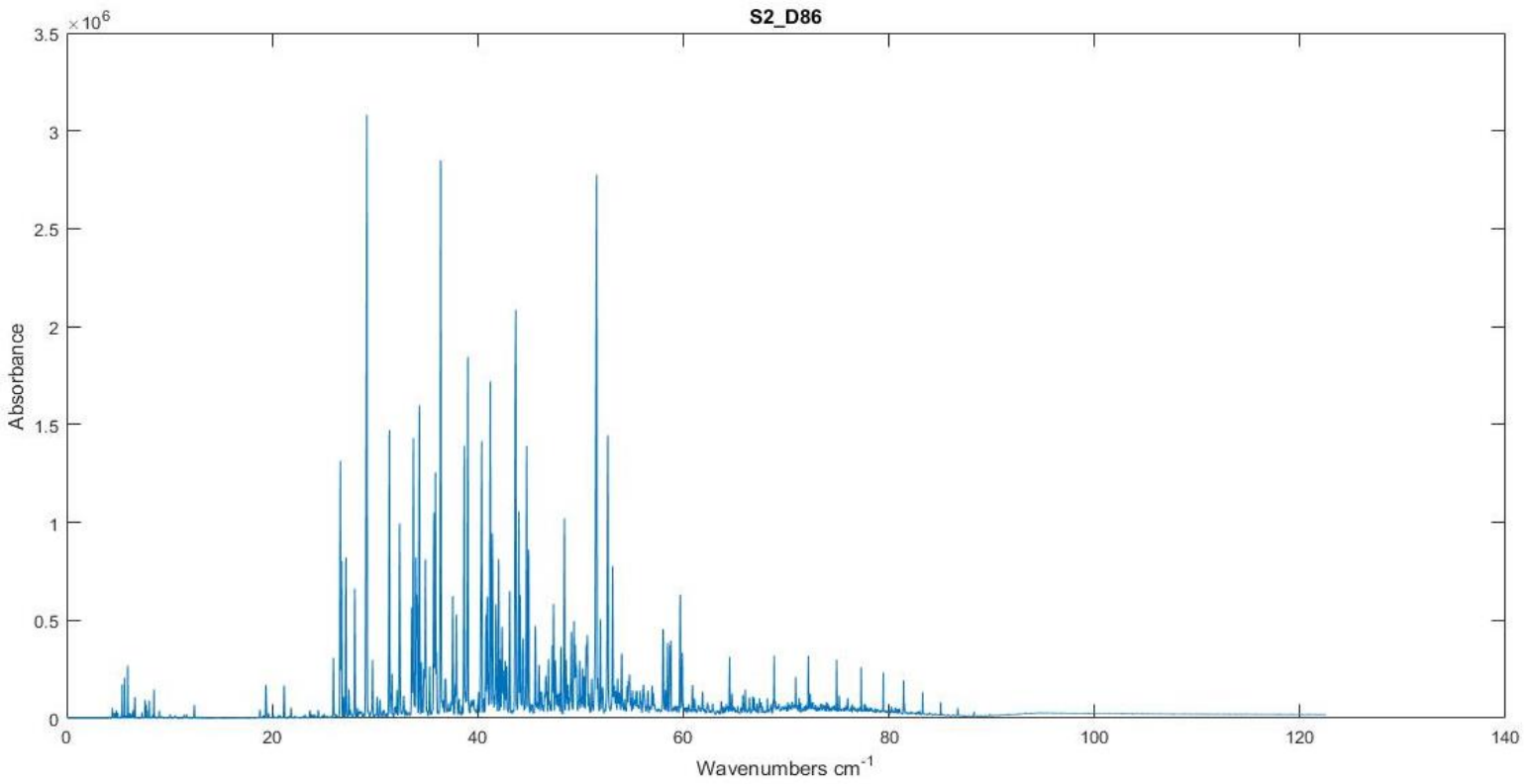


Εικόνα 69 GC-MS S1 Residue

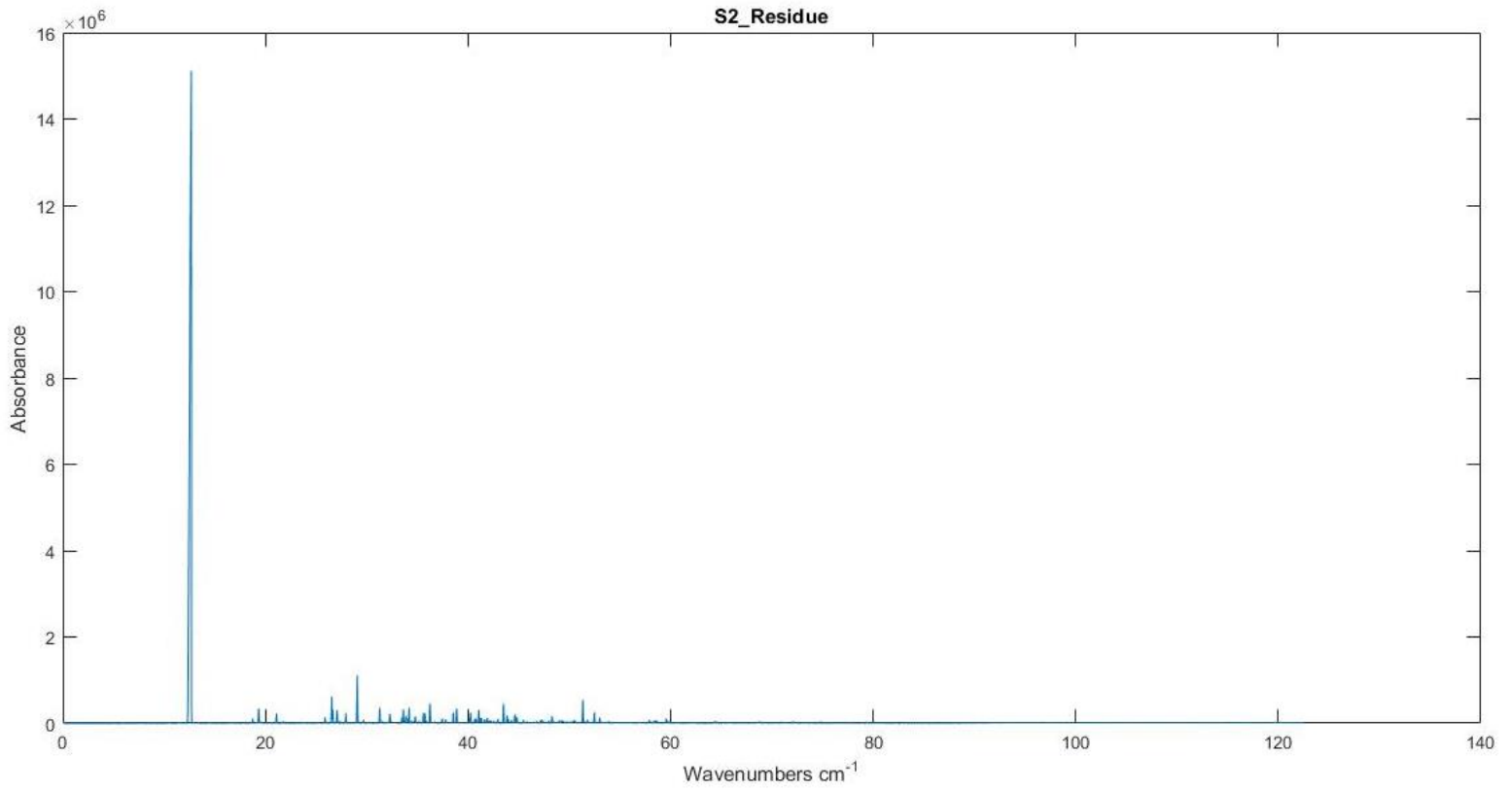


Εικόνα 50 GC-MS S1 Residue

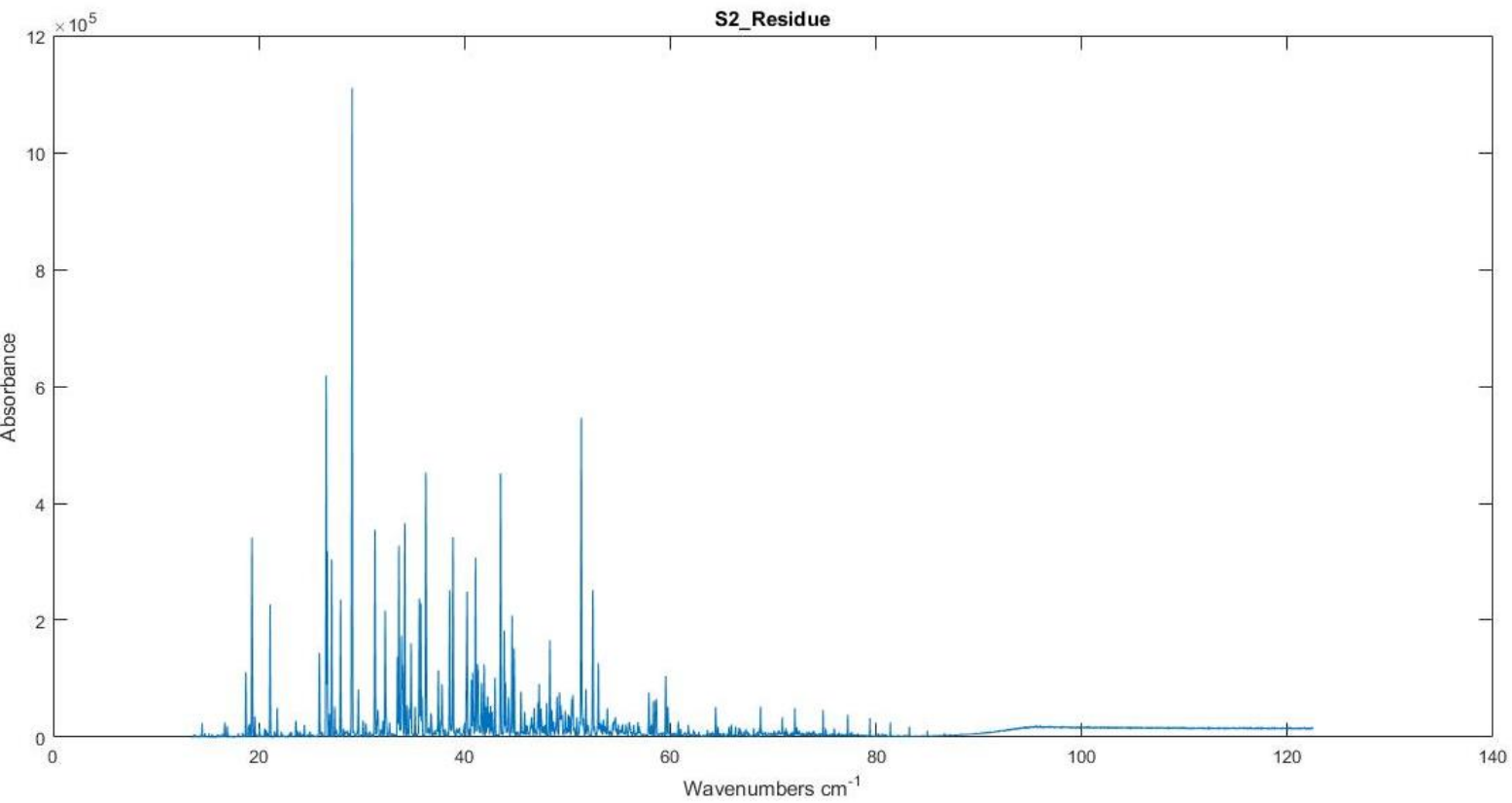
S2



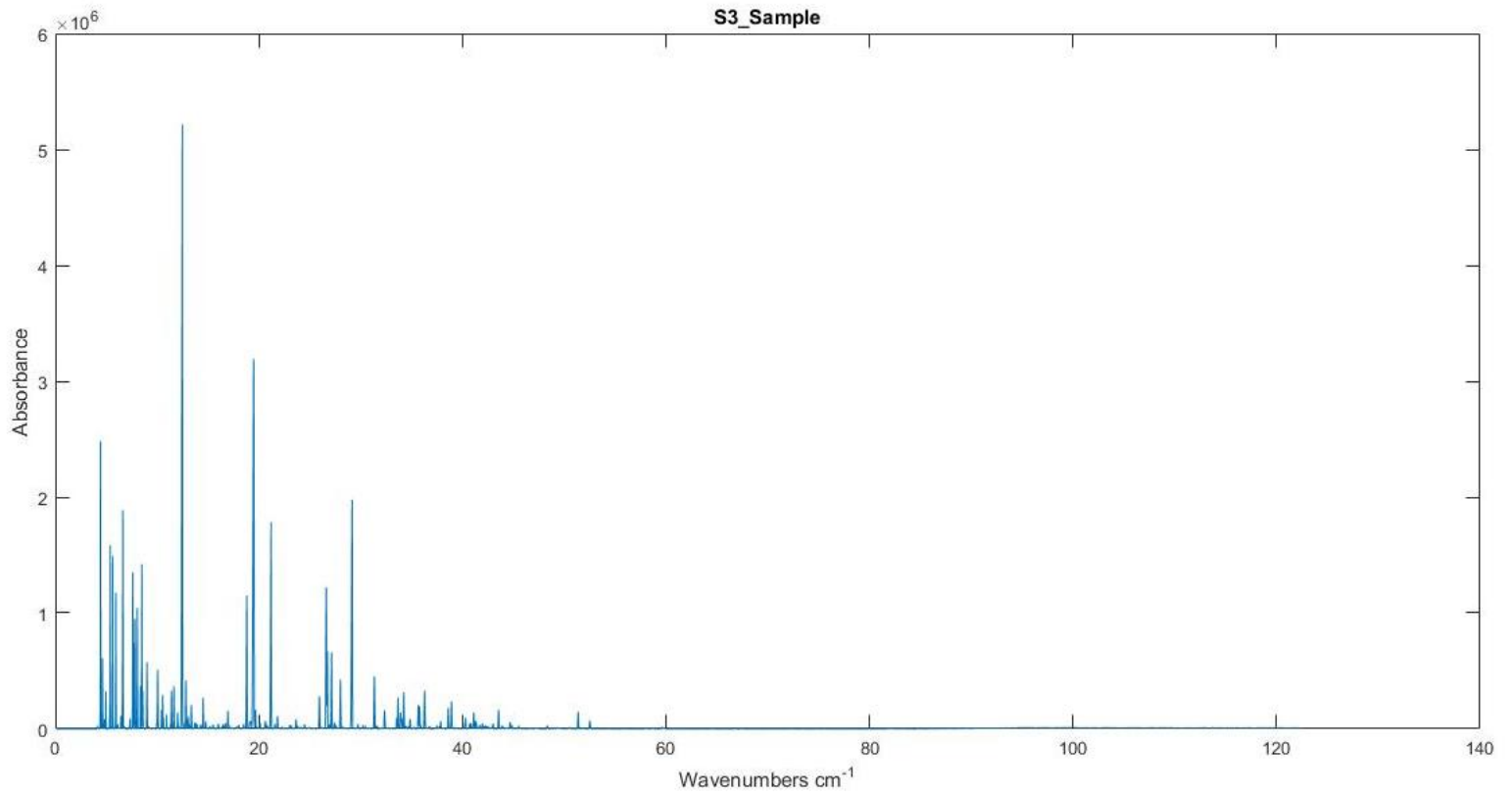
Εικόνα 51 GC-MS S2 D86



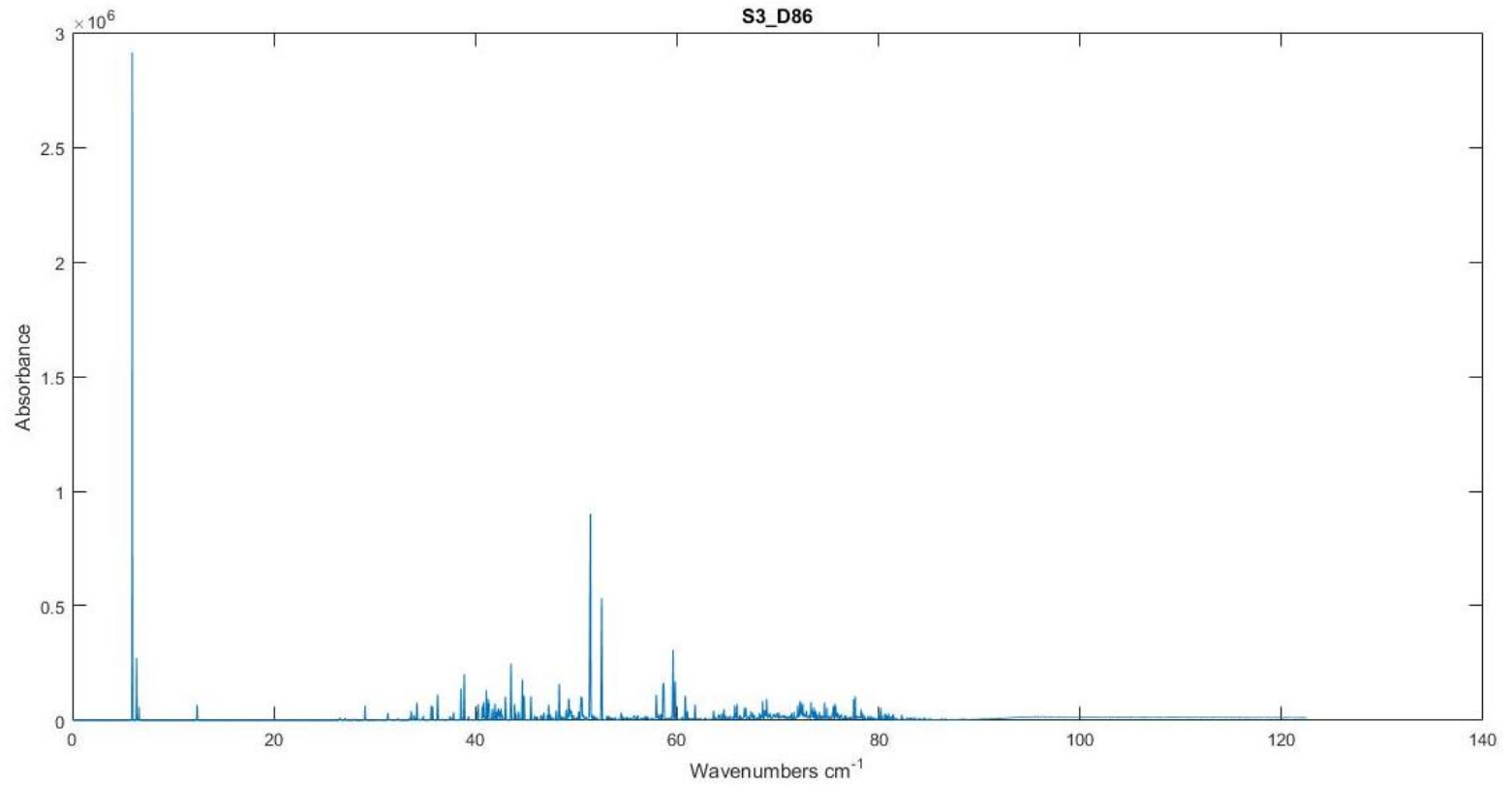
Εικόνα 52 GC-MS S2 Residue



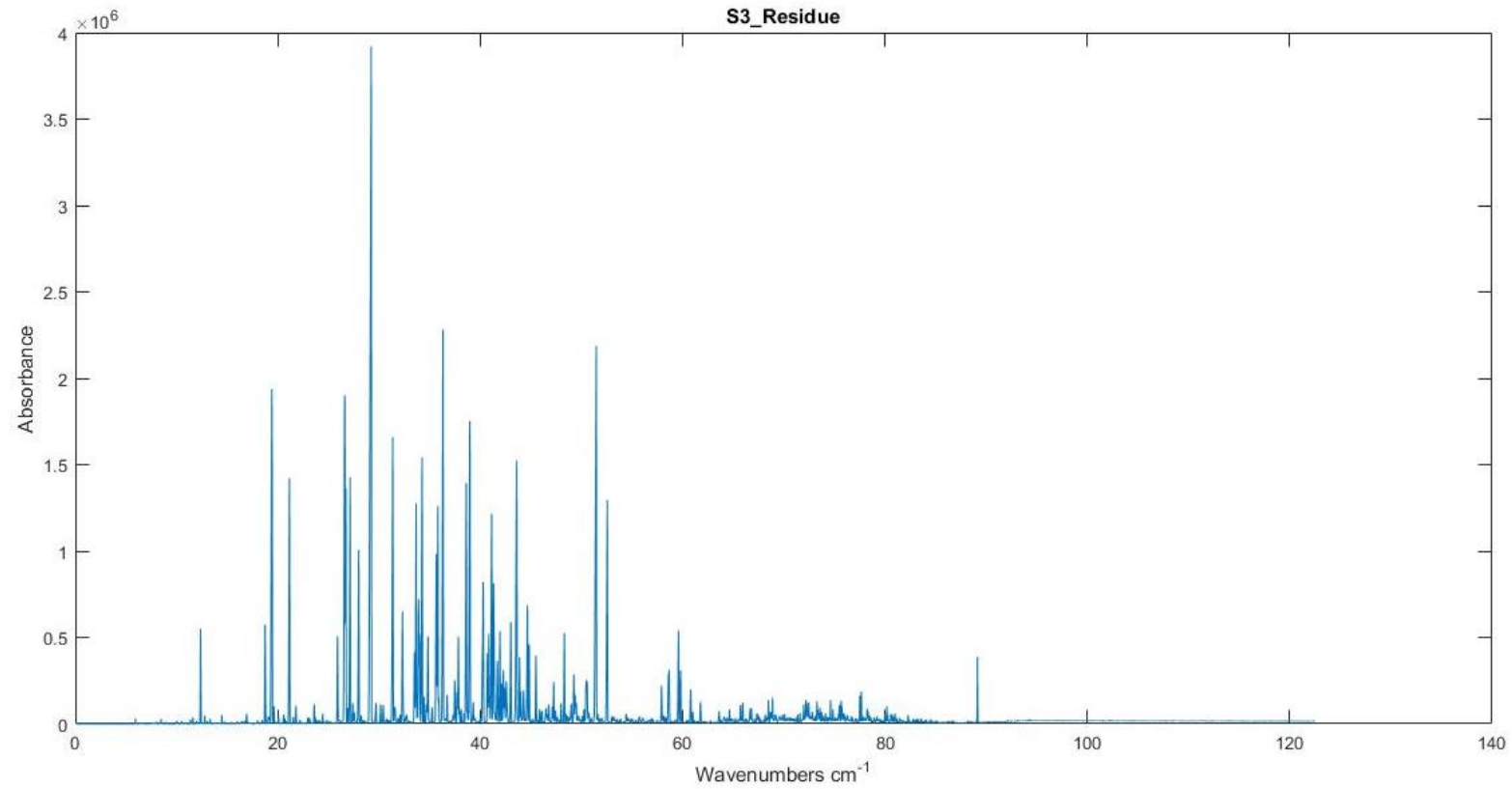
S3



Εικόνα 73 GC-MS S3 Sample

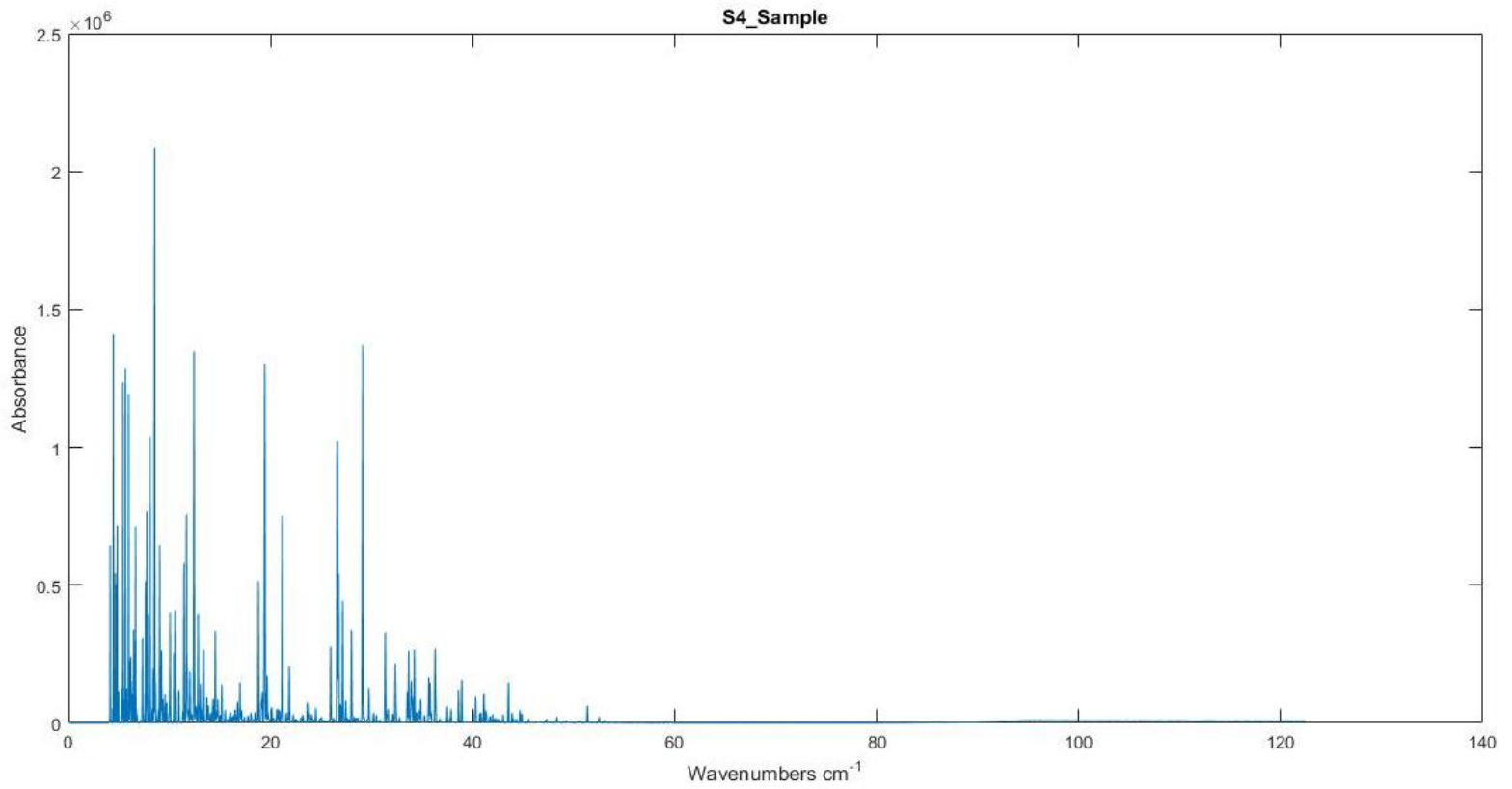


Εικόνα 74 GC-MS S3 D86

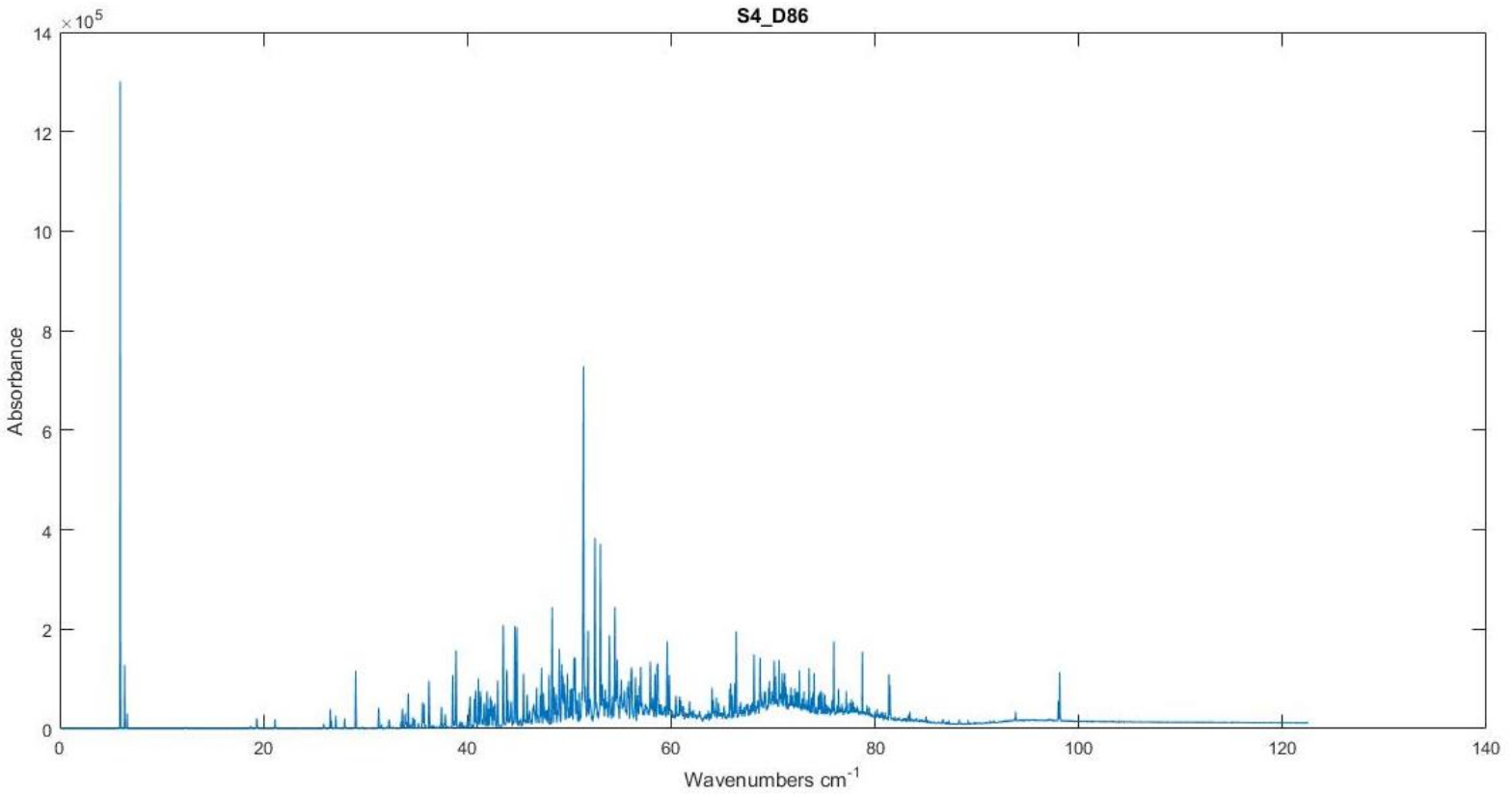


Εικόνα 75 GC-MS S3 Residue

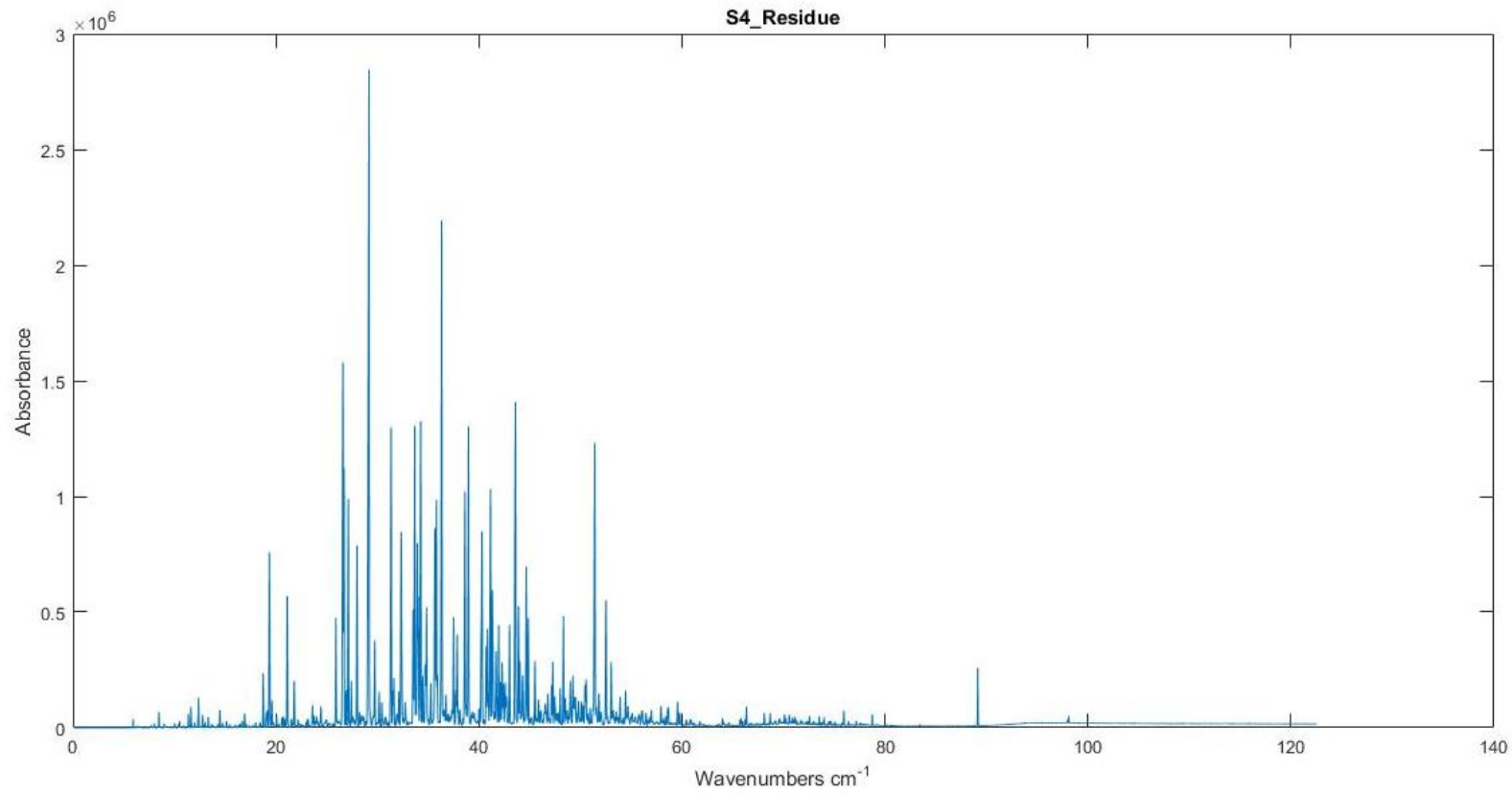
S4



Εικόνα 76 GC-MS S4 Sample

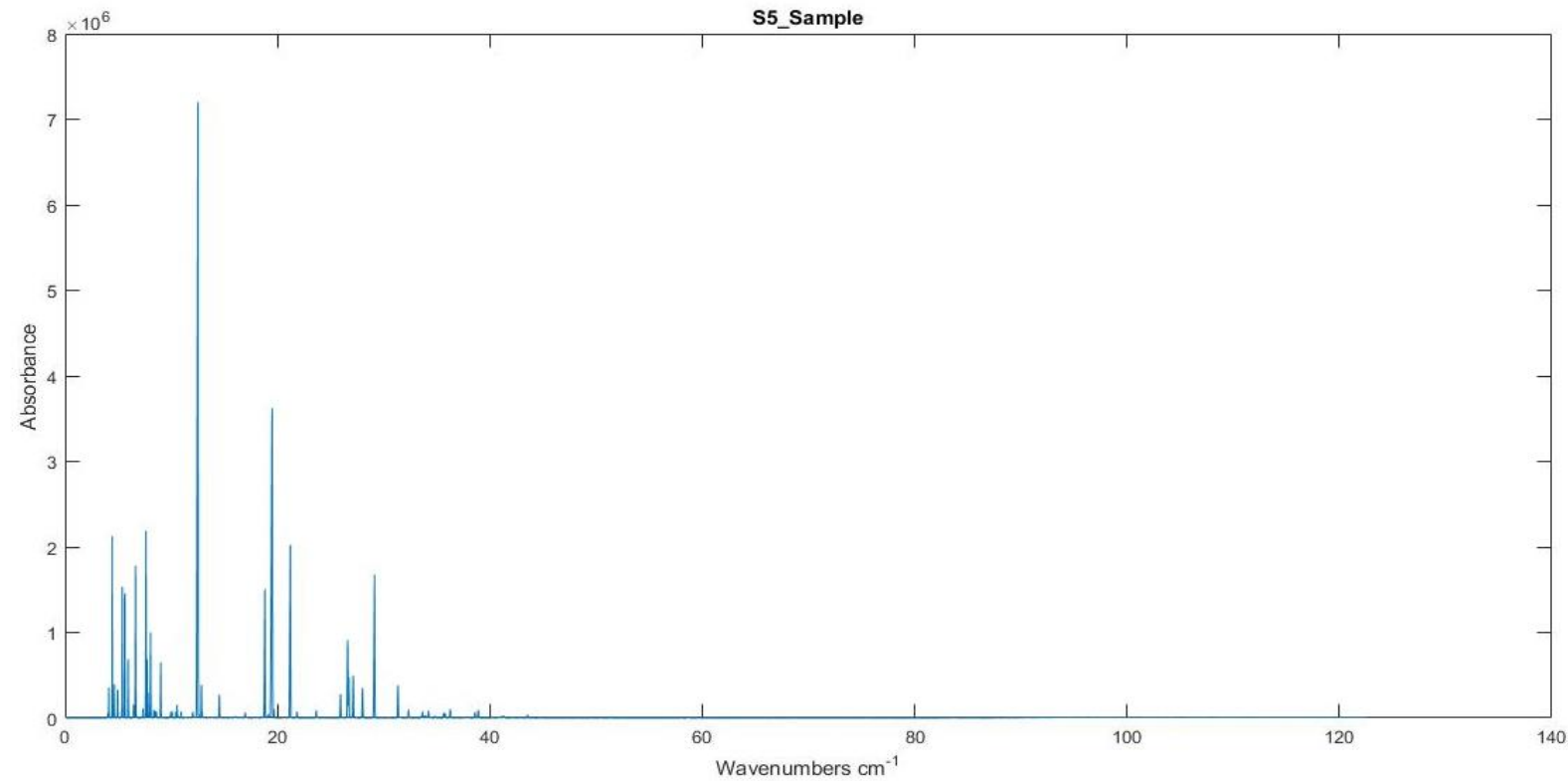


Εικόνα 77 GC-MS S4 D86

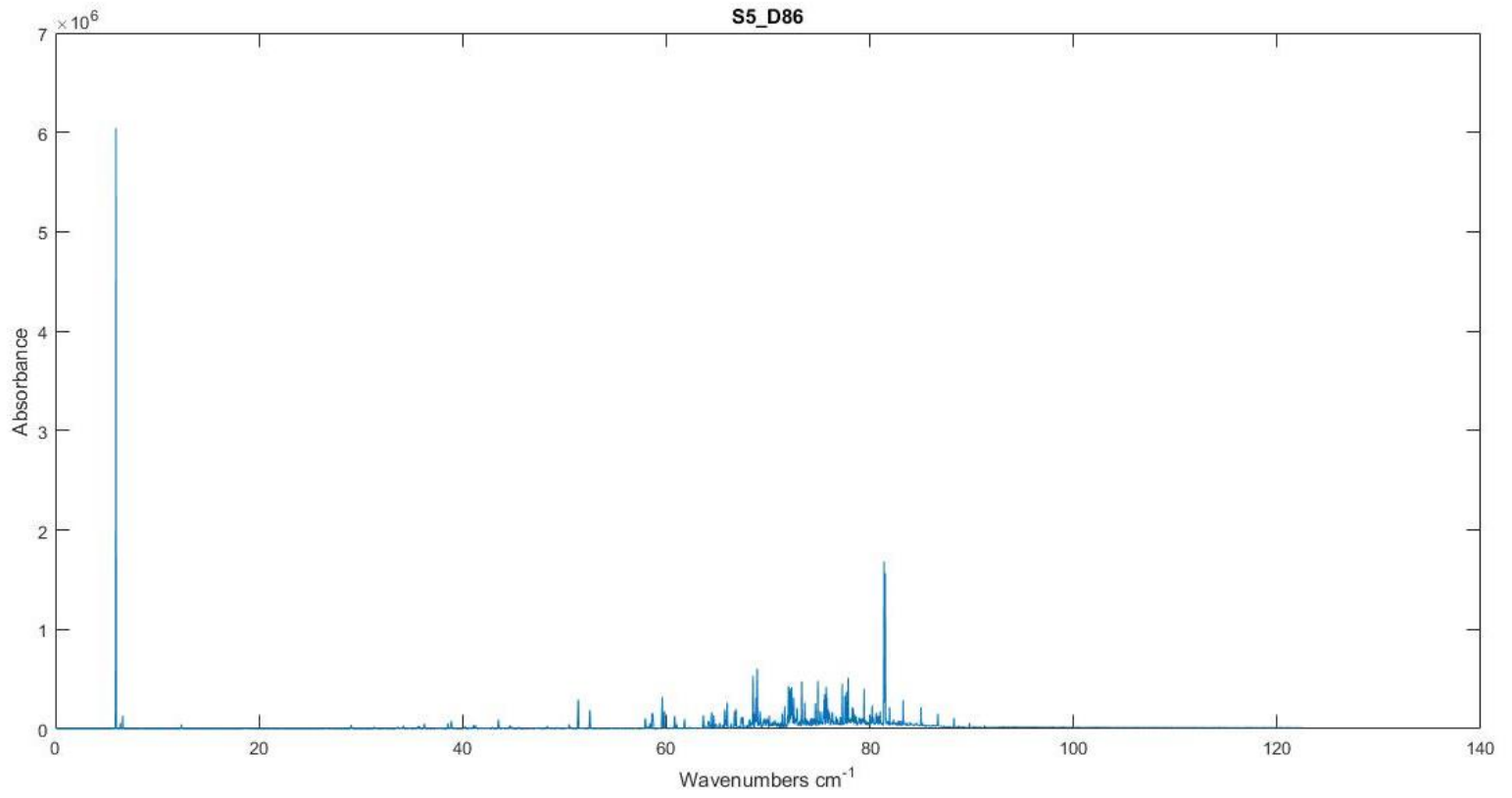


Εικόνα 78 GC-MS S4 Residue

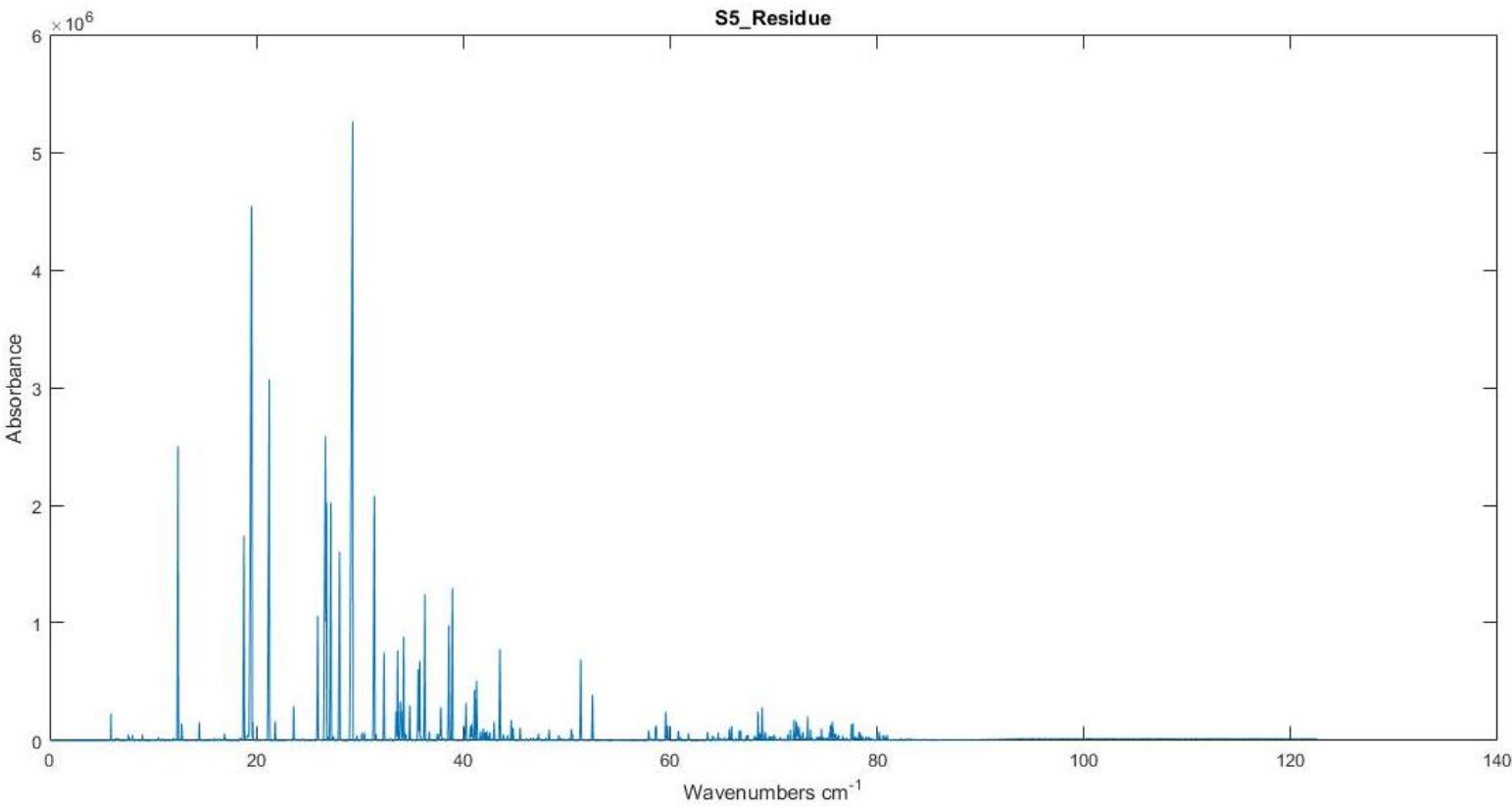
S5



Εικόνα 79 GC-MS S5 Sample

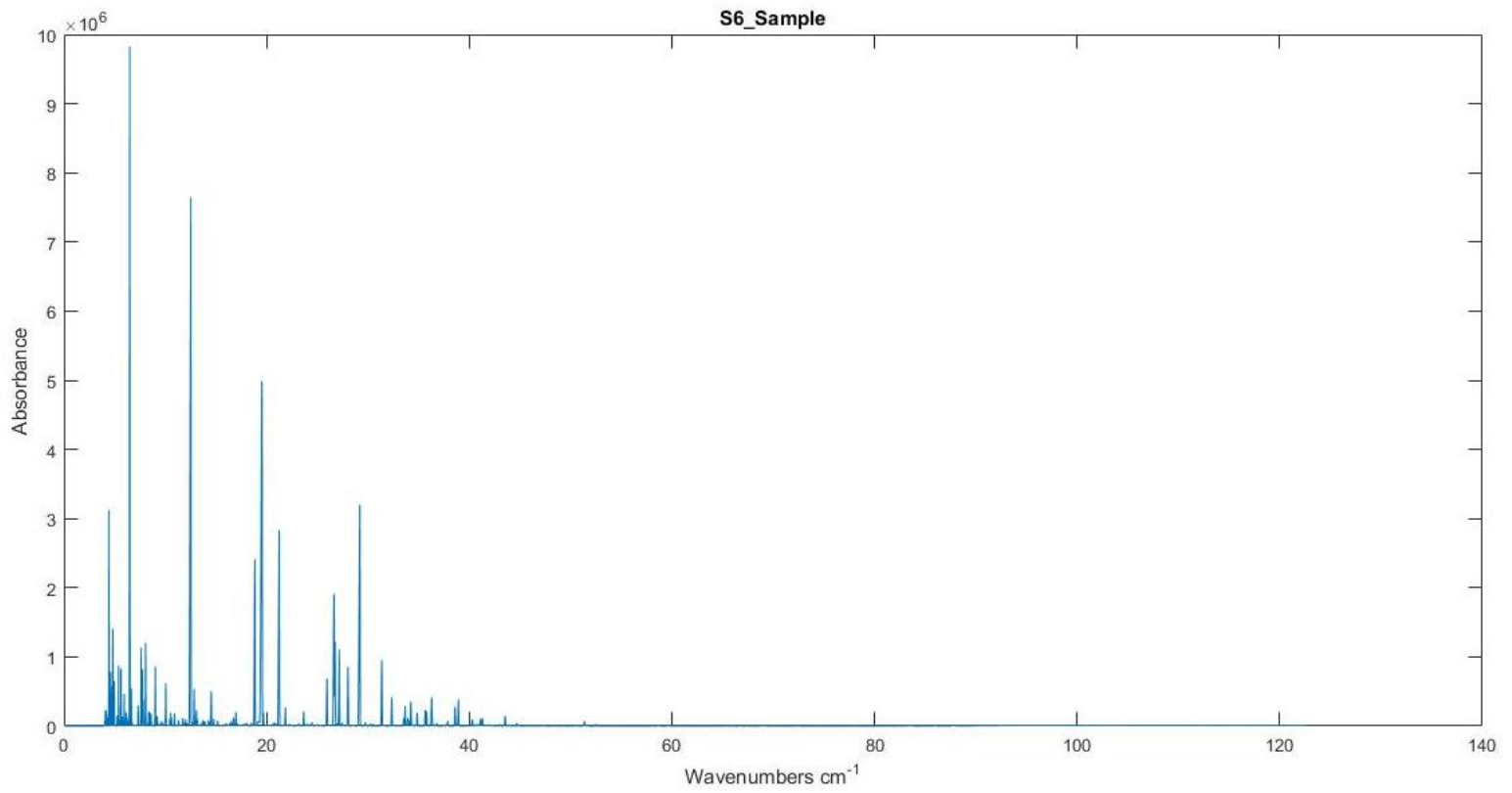


Εικόνα 80 GC-MS S5 D86

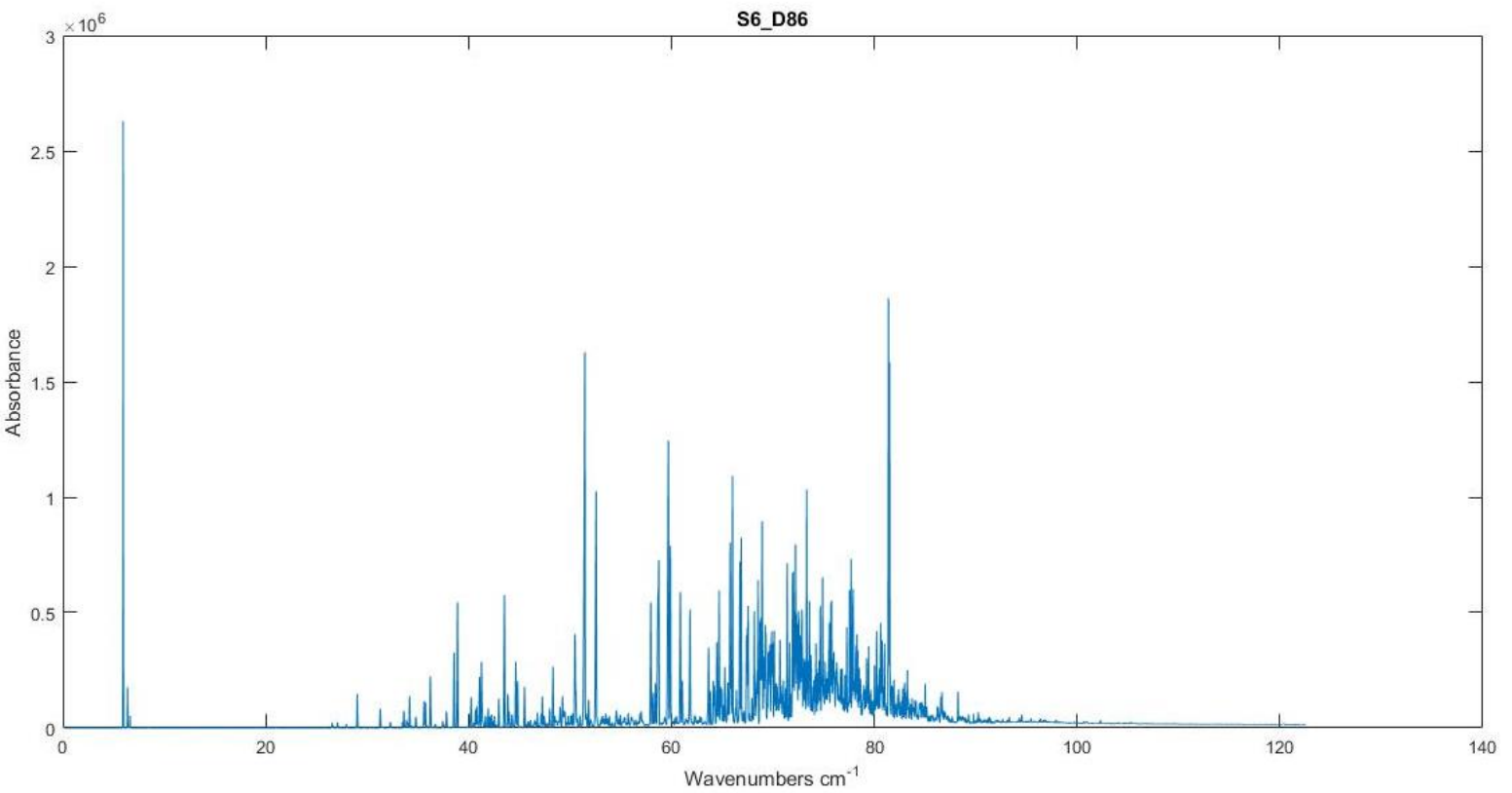


Εικόνα 81 GC-MS S5 Residue

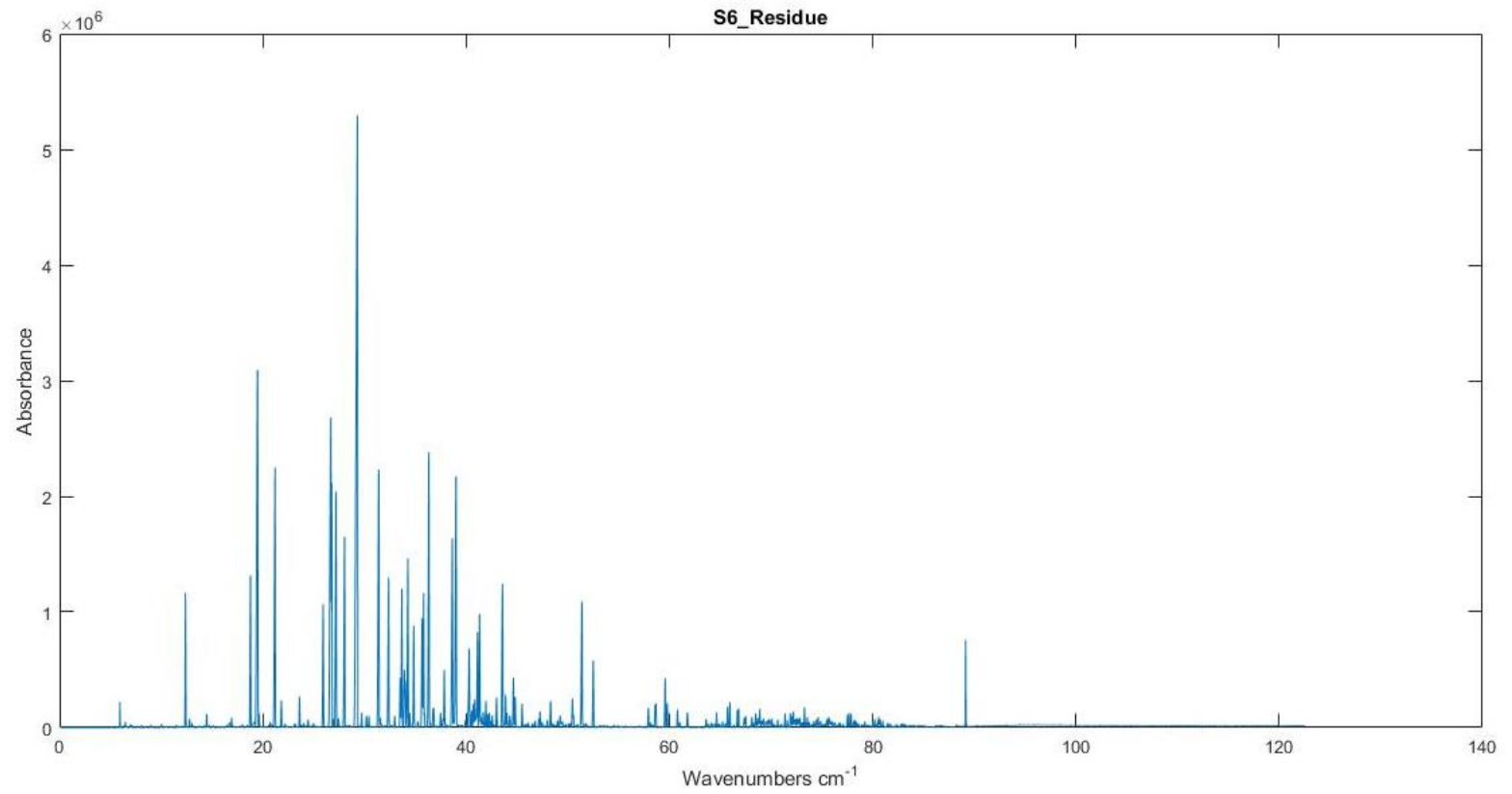
S6



Εικόνα 82 GC-MS S6 Sample

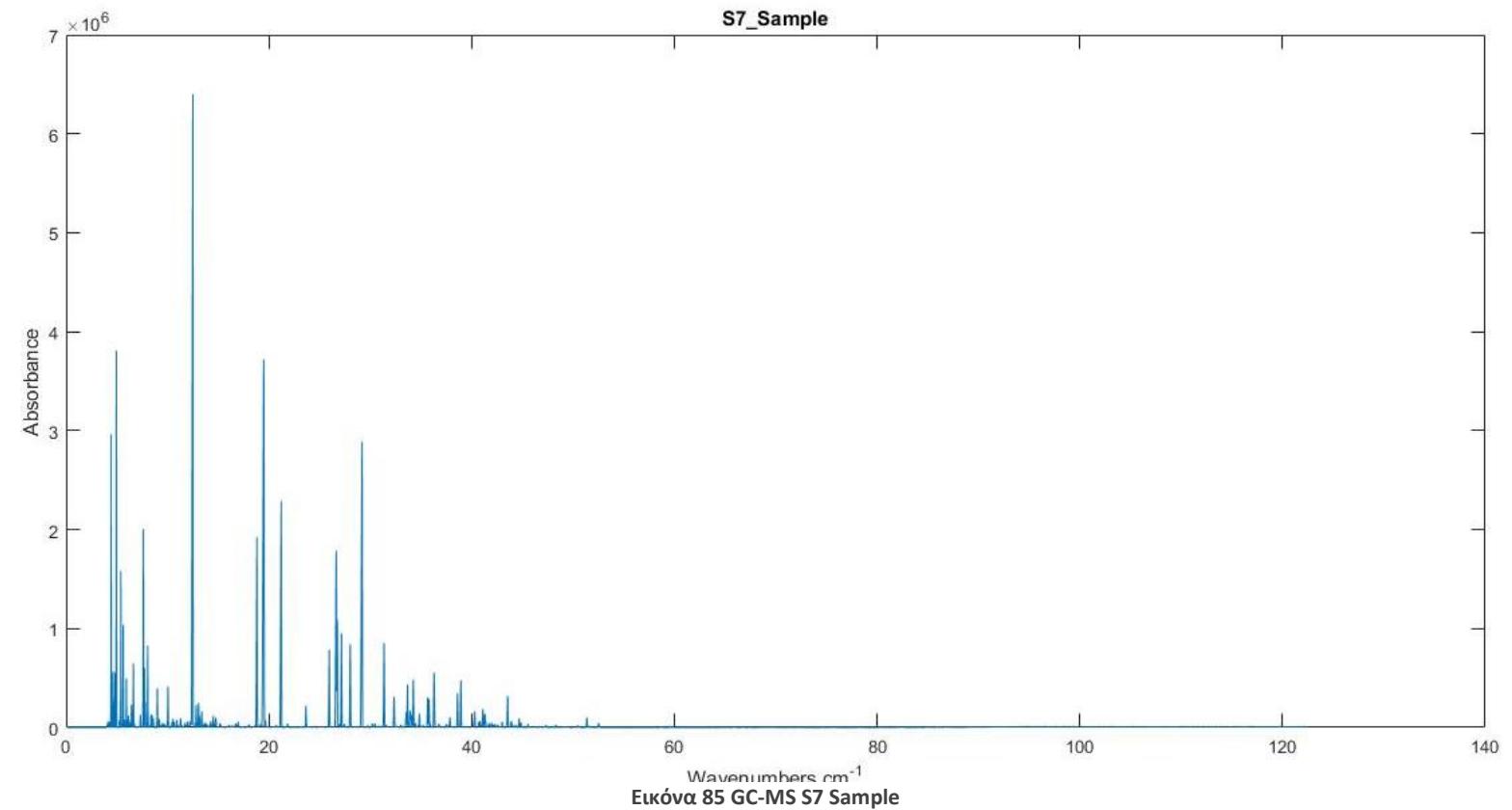


Εικόνα 83 GC-MS S6 D86

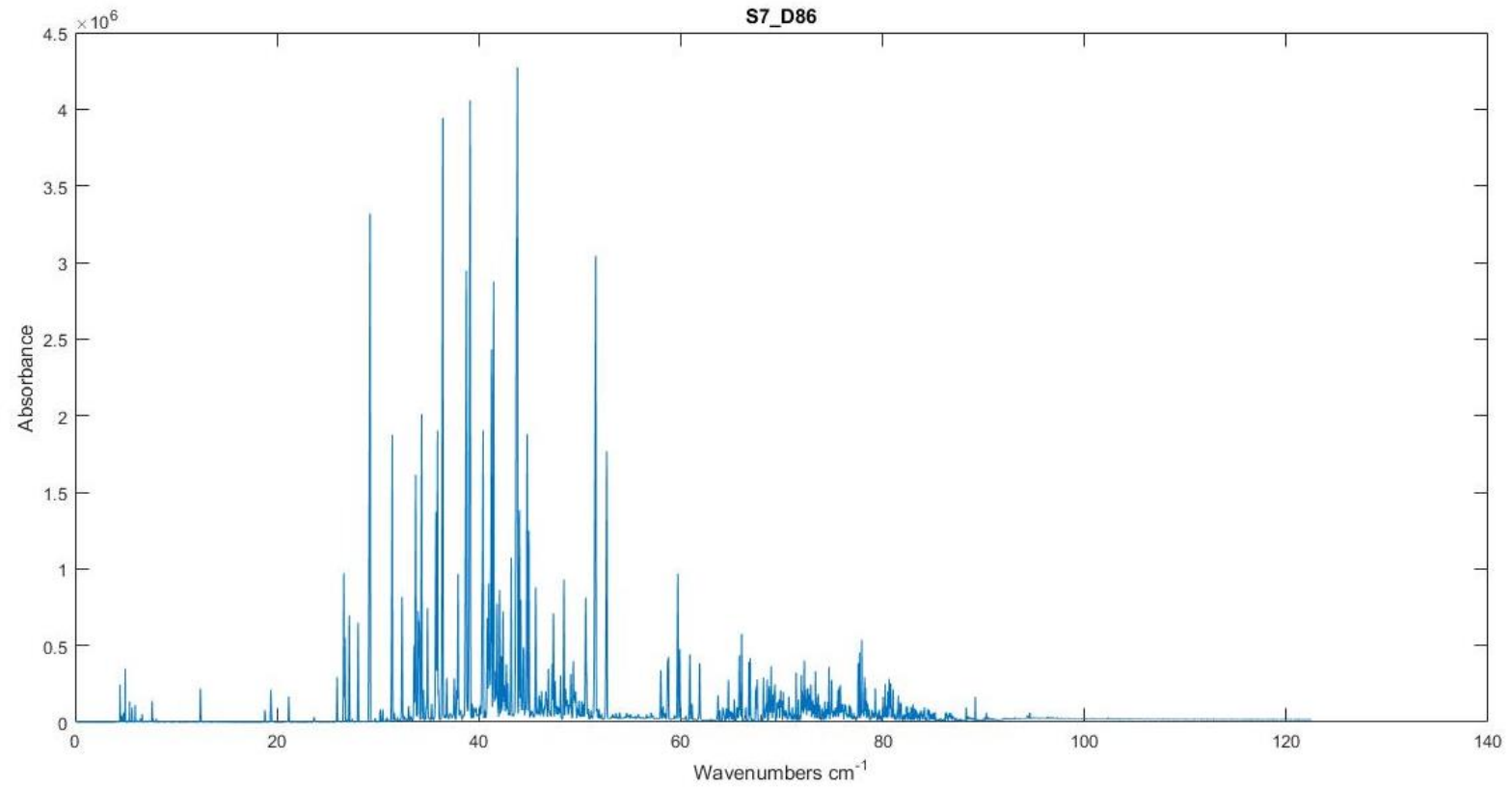


Εικόνα 84 GC-MS S6 Residue

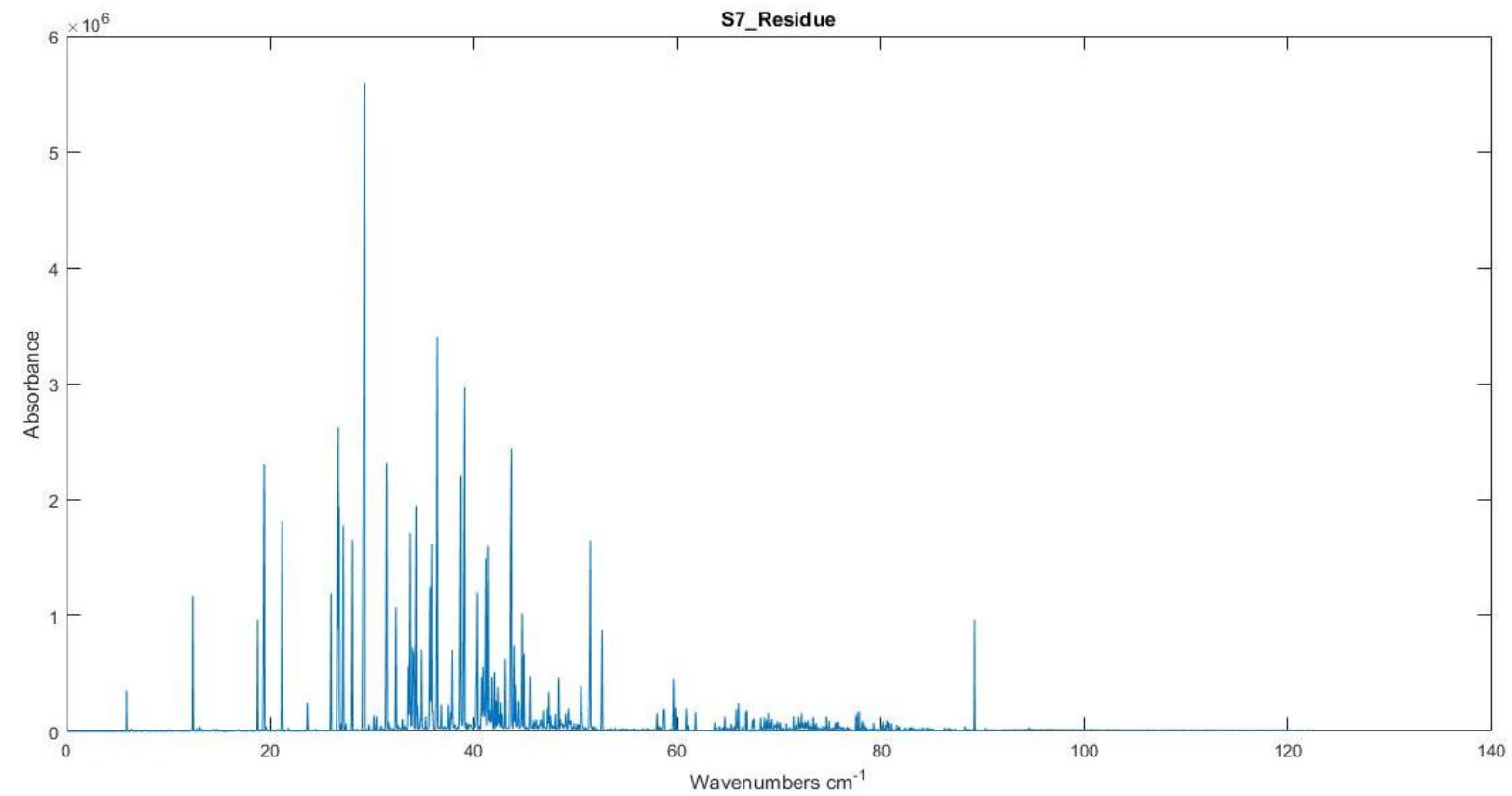
S7



Εικόνα 85 GC-MS S7 Sample

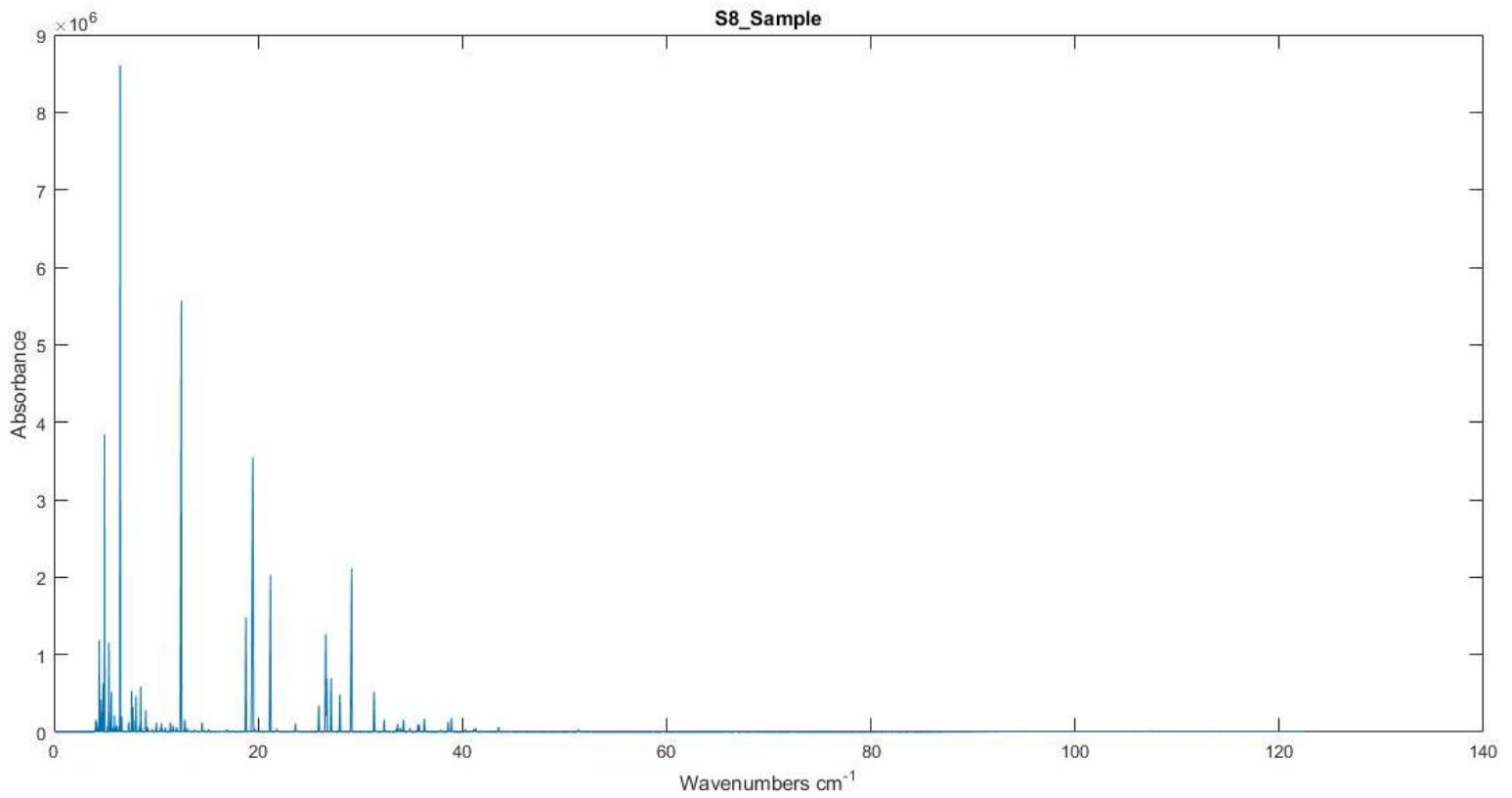


Εικόνα 86 GC-MS S7 D86

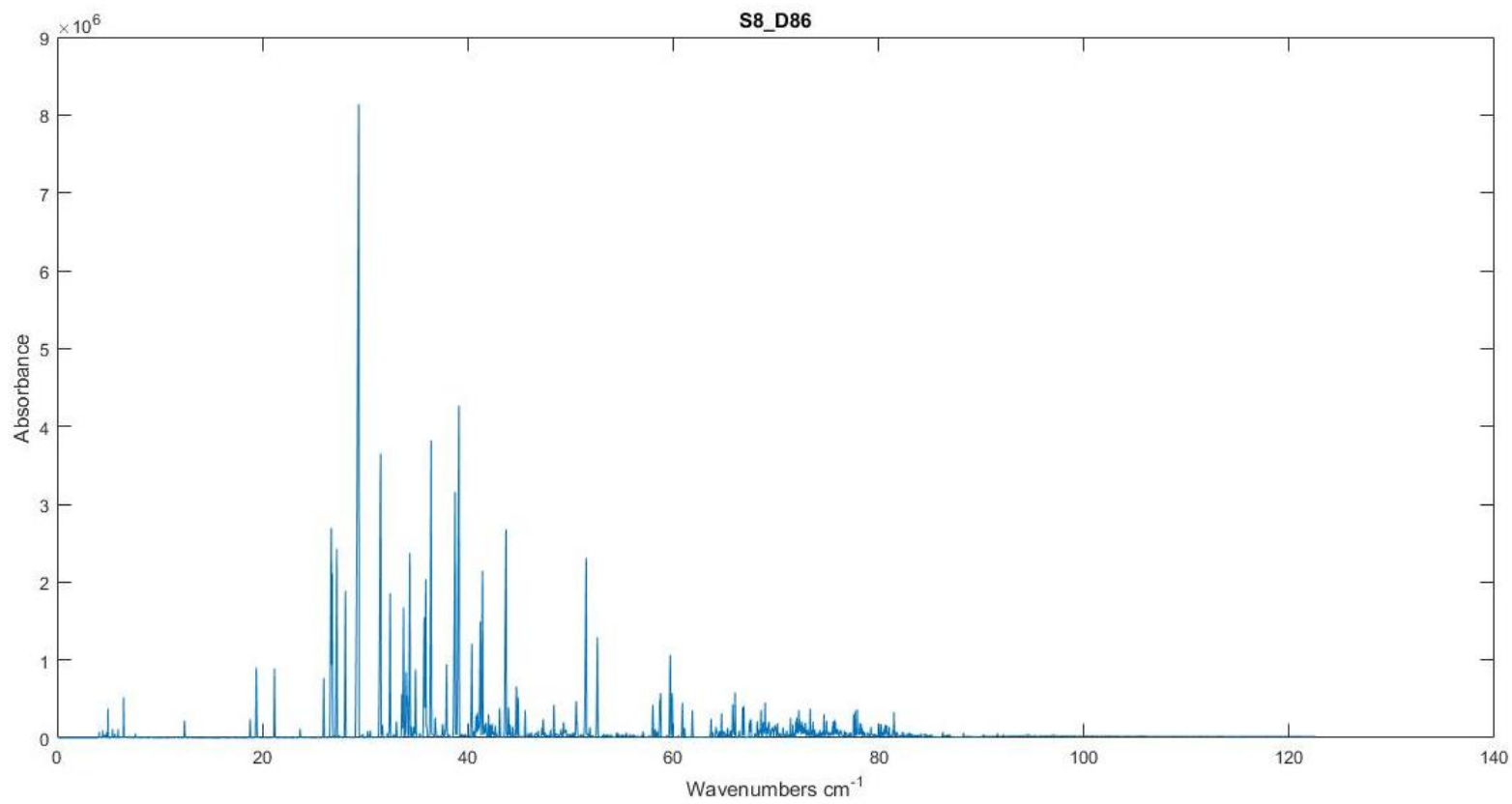


Εικόνα 87 GC-MS S7 Residue

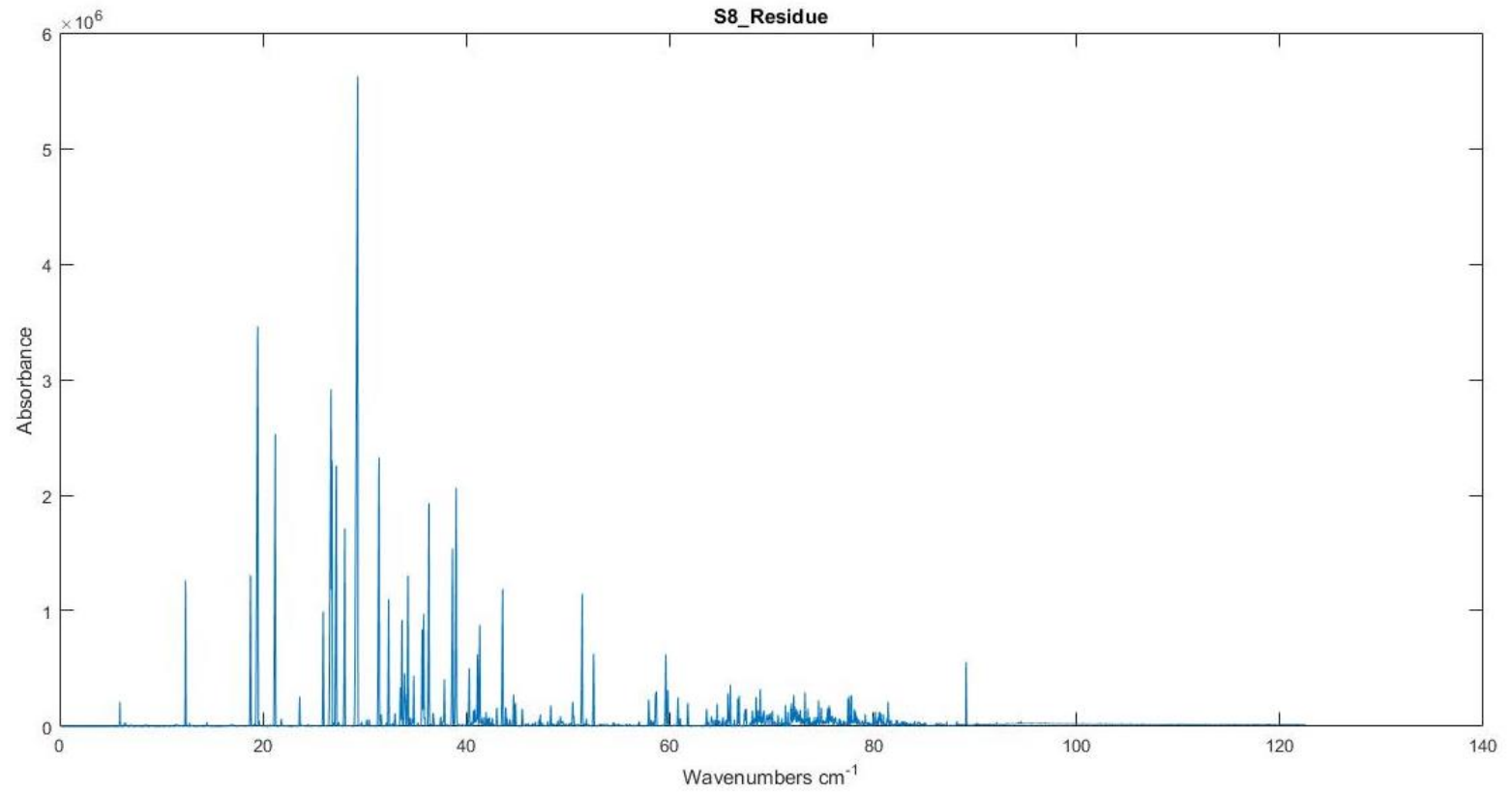
S8



Εικόνα 88 GC-MS S8 Sample

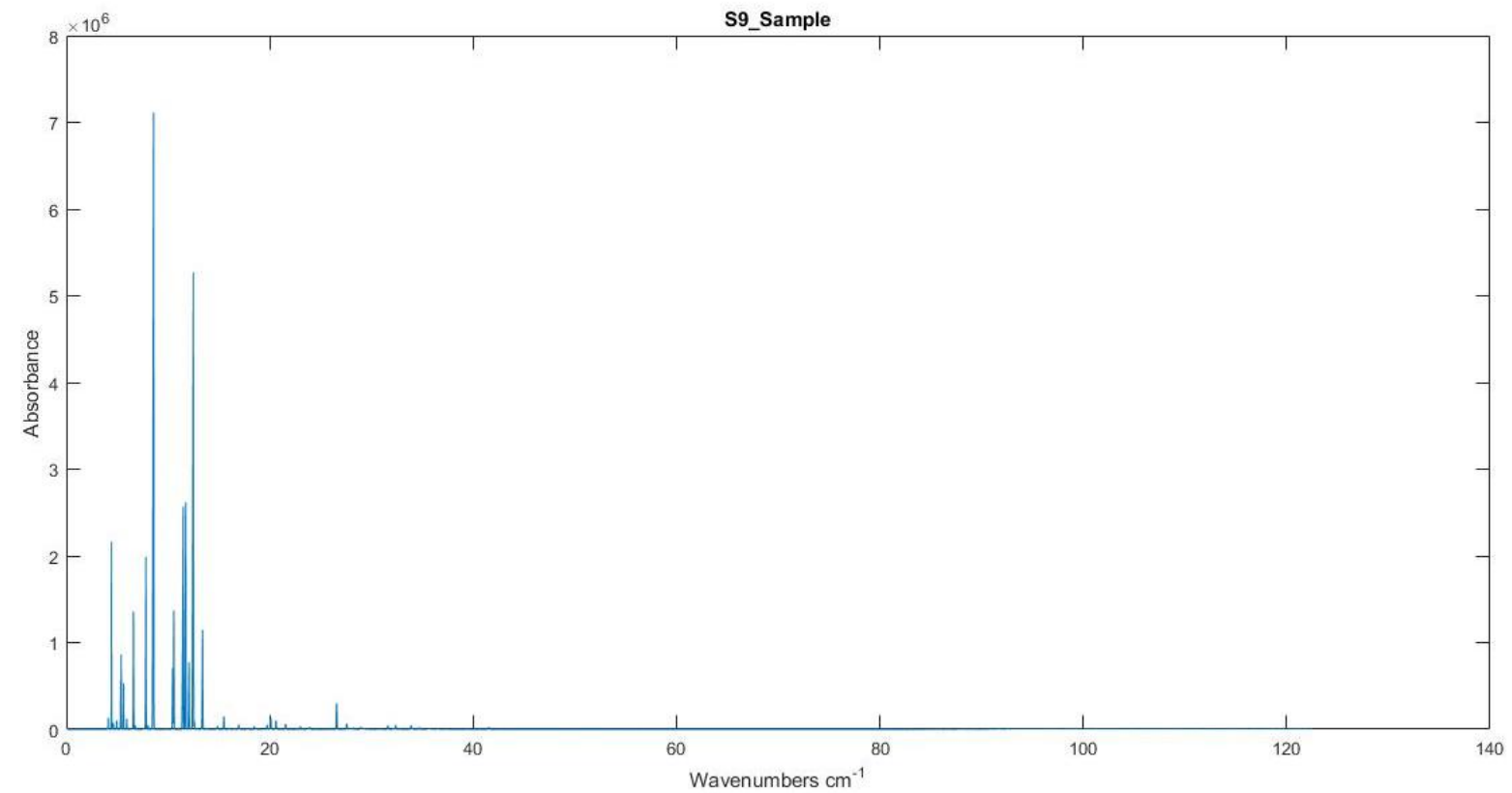


Εικόνα 89 GC-MS S8 D86

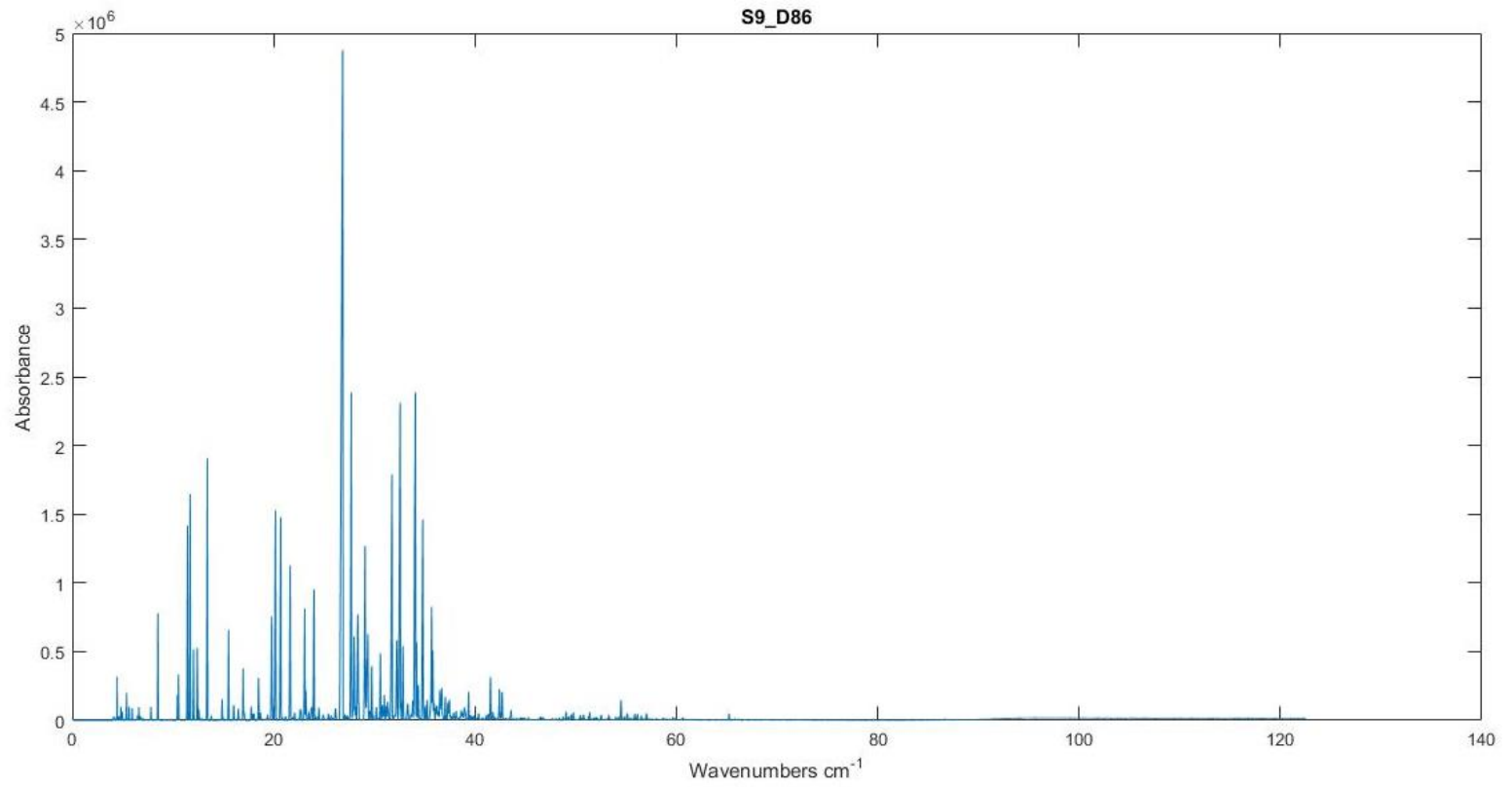


Εικόνα 90 GC-MS S8 Residue

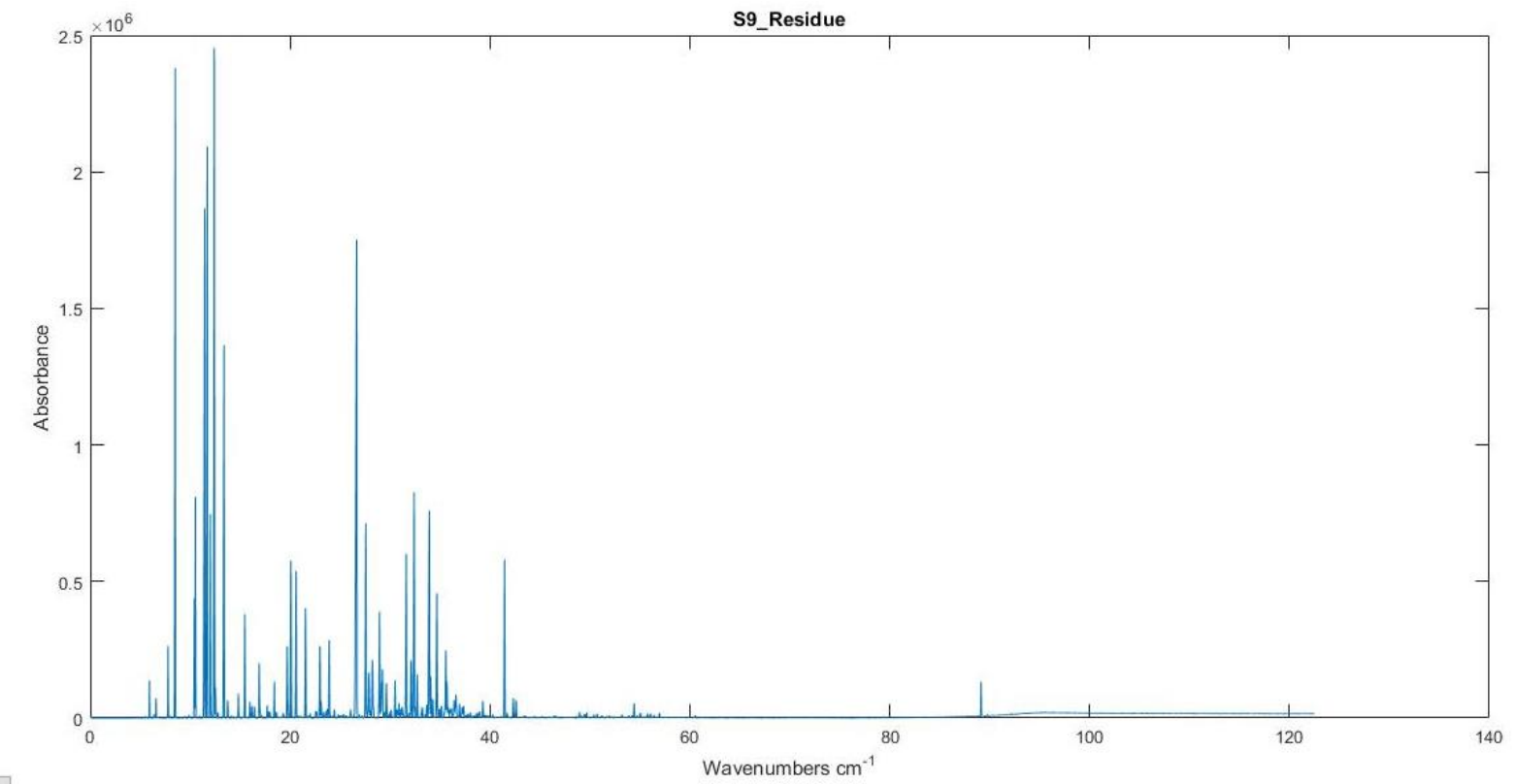
S9



Εικόνα 91 GC-MS S9 Sample



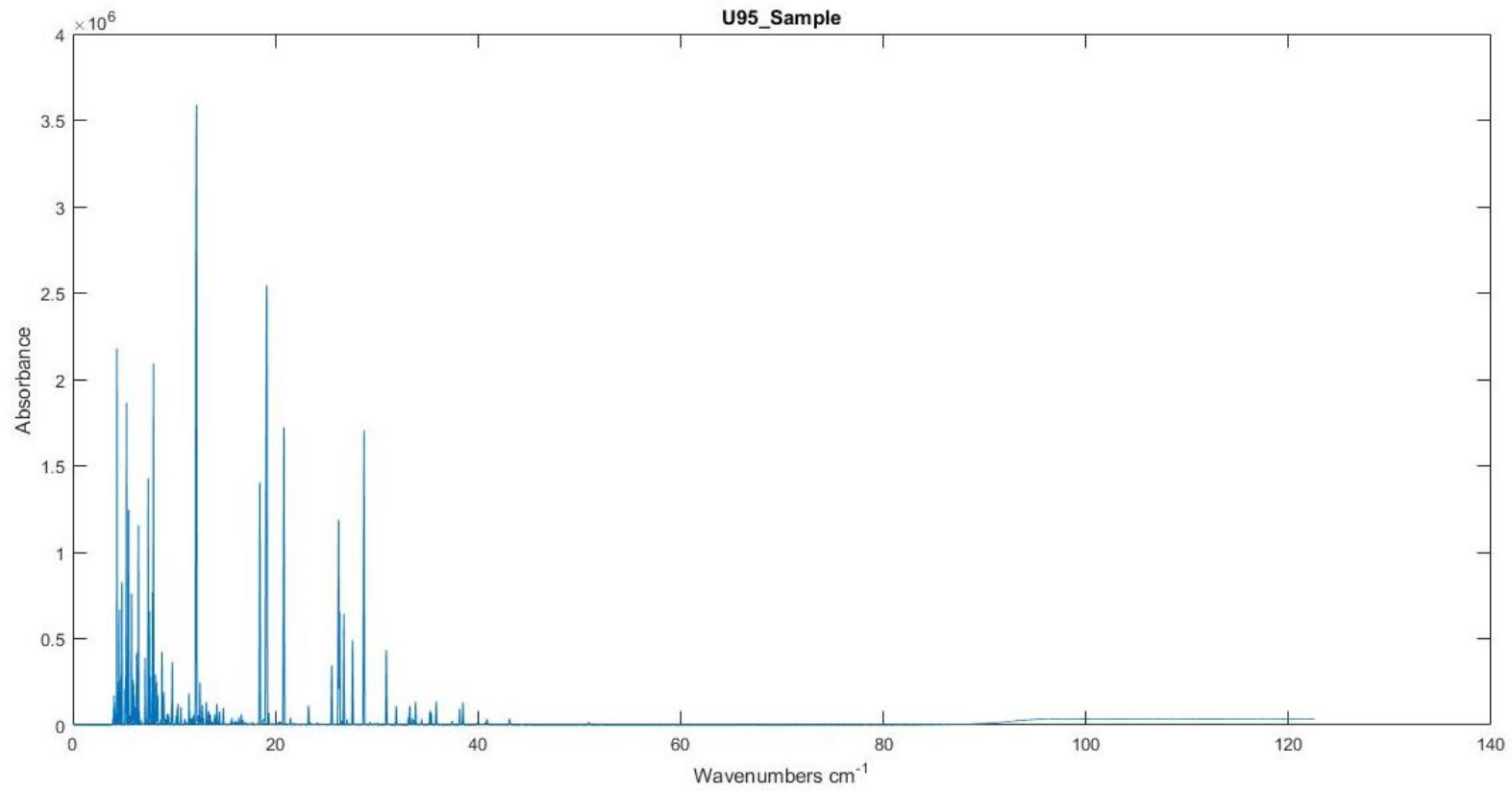
Εικόνα 92 GC-MS S9 D86



Εικόνα 93 GC-MS S9 Residue

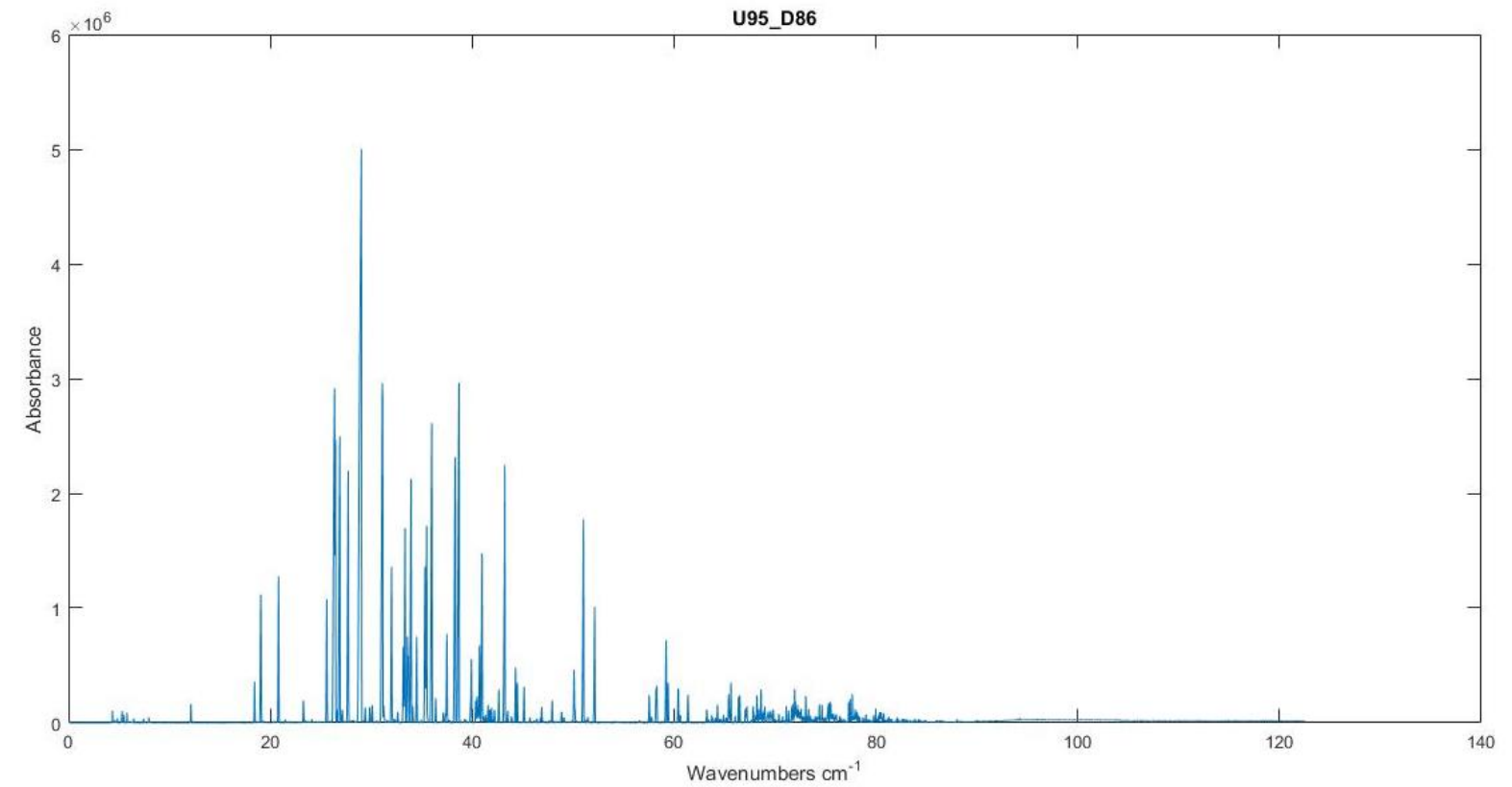
U95

U95_Sample

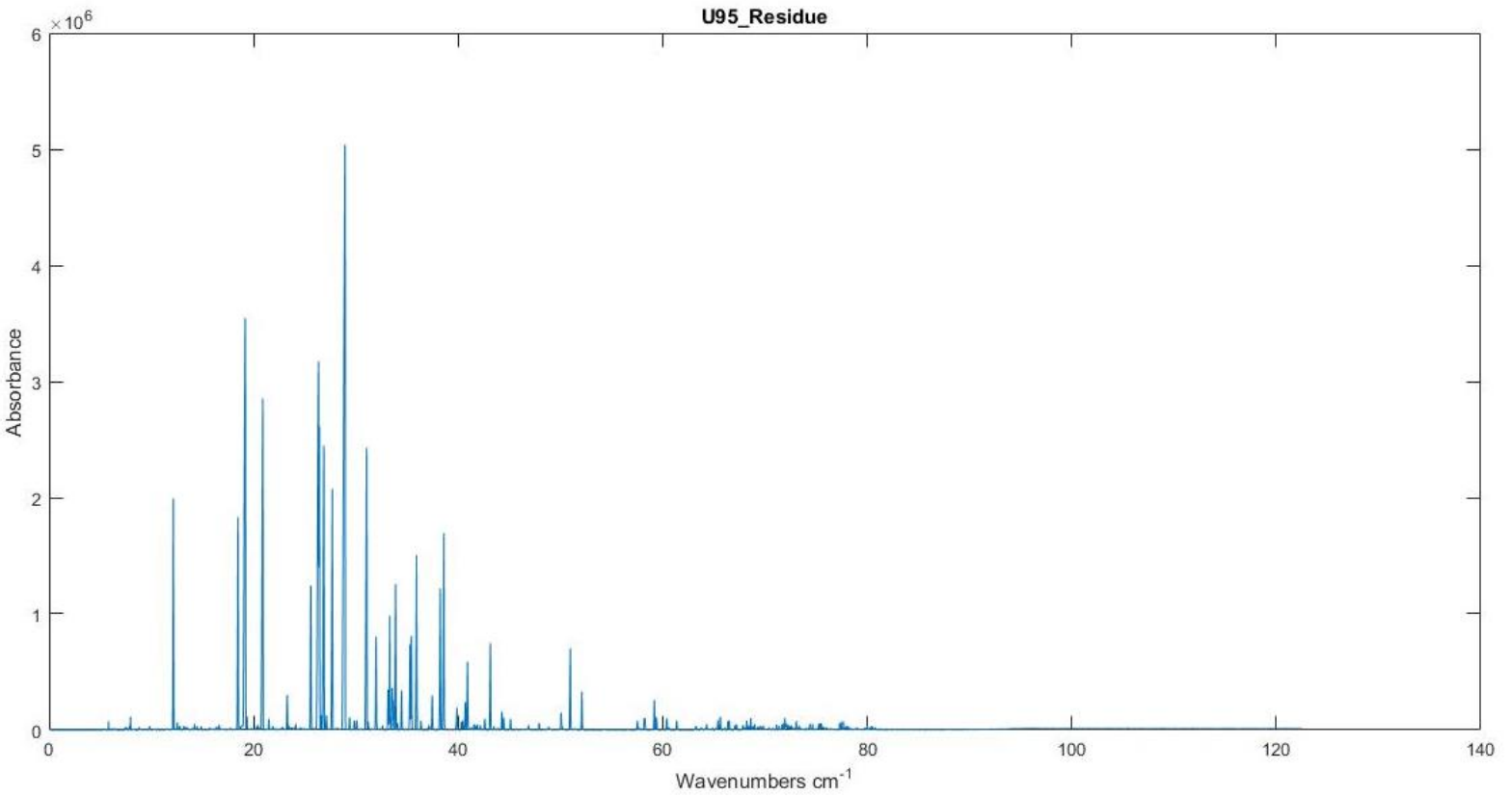


Εικόνα 94 GC-MS U95 Sample

U95_D86

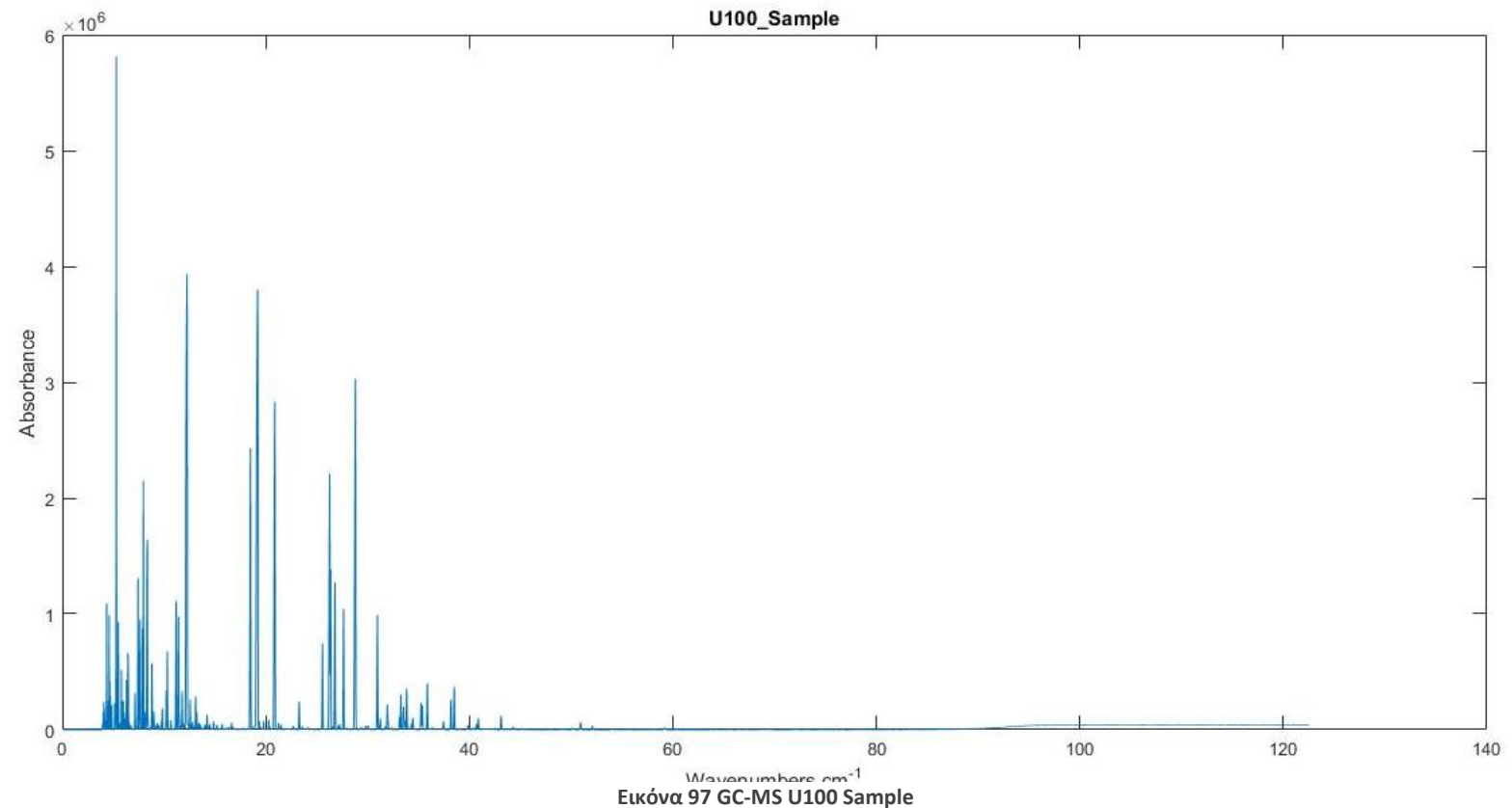


Εικόνα 95 GC-MS U95 D86

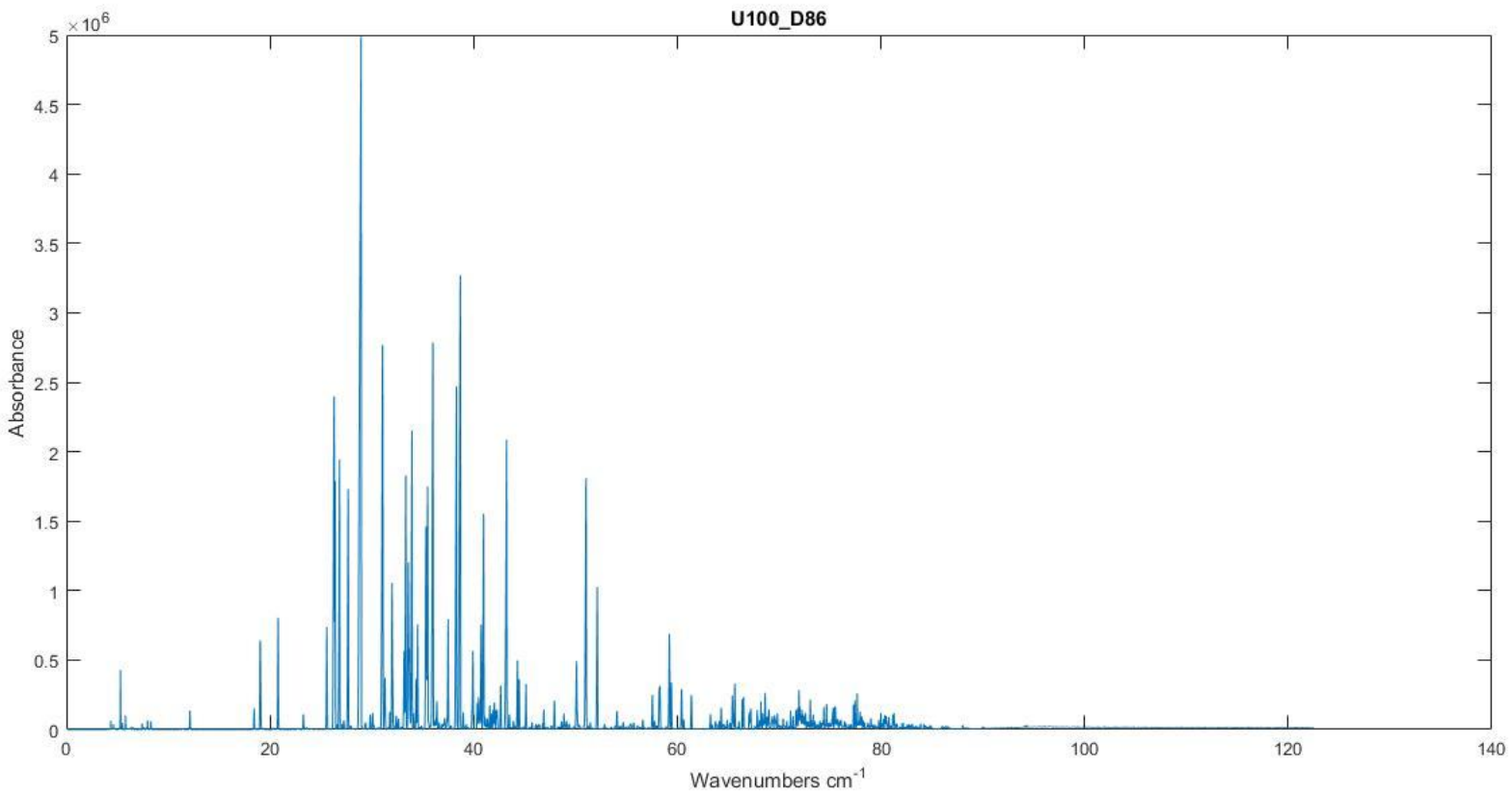


Εικόνα 96 GC-MS U95 Residue

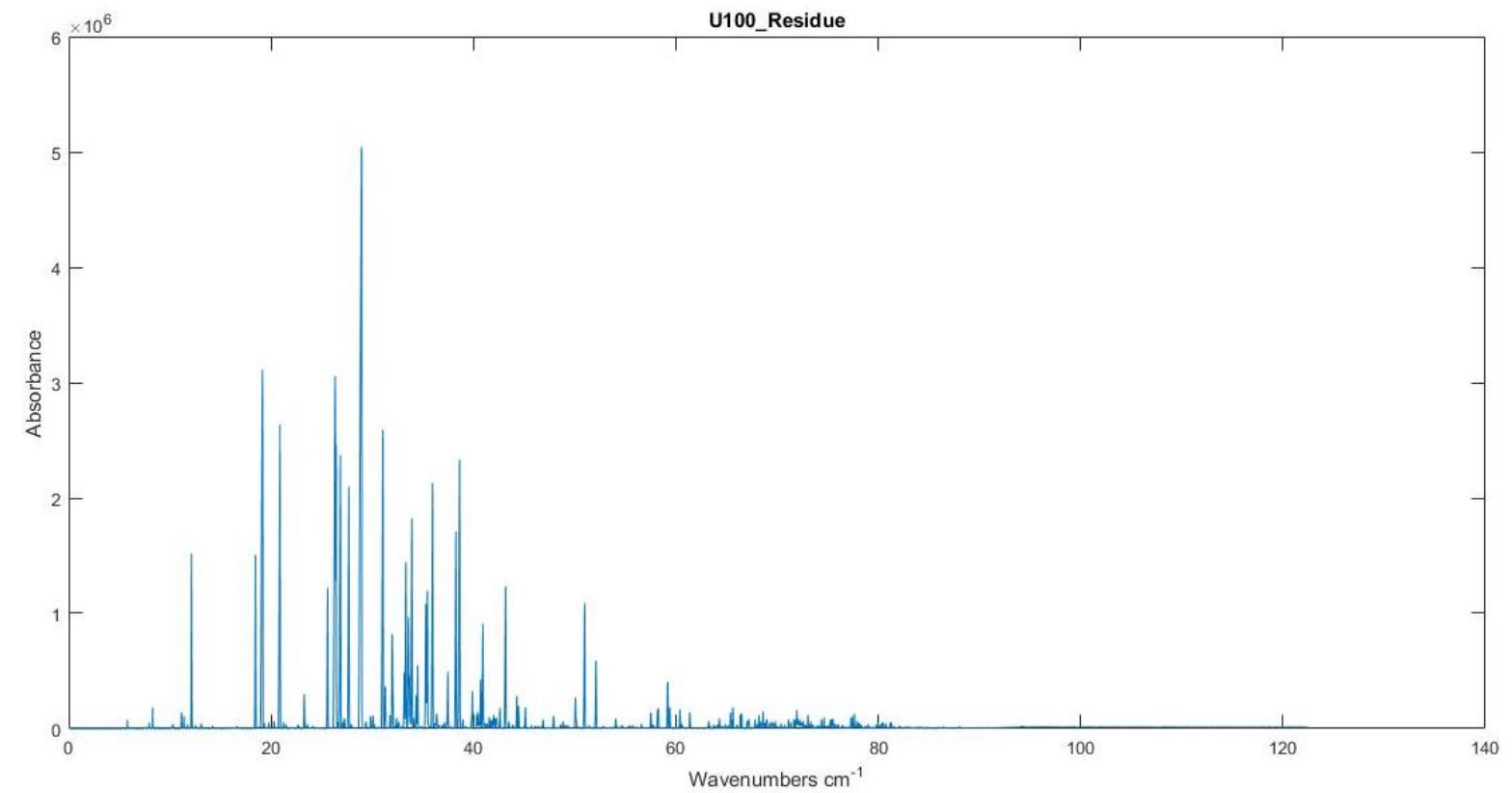
U100



Εικόνα 97 GC-MS U100 Sample



Εικόνα 9853 GC-MS U100 D86



Εικόνα 99 GC-MS U100 Residue

Παράρτημα Β'

Ταυτοποιήσεις συστατικών GC-MS

Μετά την ανάλυση όλων των δειγμάτων στο GC-MS συλλέχθηκαν τα σήματα από το όργανο ώστε να αξιοποιηθούν με τη βοήθεια του προγράμματος Enhanced Data Analysis. Με βάση τη βιβλιοθήκη NIST MS Search 2.2. ταυτοποιήθηκαν τα συστατικά των δειγμάτων που αναλύθηκαν και παρατίθενται στους ακόλουθους πίνακες.

Alkylate

Alkylate Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,447	2-methyl-butane	475
8,563	2,2,3,3-tetramethyl-butane	731
10,595	2,4-dimethyl-hexane	734
11,487	2,3,4-trimethyl-pentane	756
11,728	2,3-dimethyl-hexane	761
12,076	2,3,3-trimethyl-pentane	764
13,402	2,2,5-trimethyl-hexane	779

Alkylate D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,445	2-methyl-butane	475
4,628	pentane	500
4,707	E-2-pentene	506,6
4,958	2,2-dimethyl-butane	526
5,343	2,3-dimethyl-butane	554,8
5,395	2-methyl-pentane	559,4
8,49	2,2,3,3-tetramethyl-butane	731
26,617	2,2,6-trimethyl-octane	1029
31,719	2,2,7,7-tetramethyloctane	1036

32,501	3,7-dimethyl-nonane	1036
54,552	2,9-dimethyl-decane	1126
	pentadecane	1512

Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
8,52	2,2,3,3-tetramethyl-butane	731
11,453	2,3,4-trimethyl-pentane	756
12,455	toluene	788
31,747	2,2,7,7-tetramethyloctane	1036,75
32,529	3-methyl-decane	1073
34,848	sulfurous acid, 2-ethylhexylundecylester	2469

Reformate

Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,444	2-methyl-butane	475
7,622	3-methyl-hexane	675
8,065	benzene	691
12,52	toluene	788
18,854	ethylbenzene	841
19,553	o-xylene	910
26,691	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
27,213	1,2,4-trimethyl-benzene	994
29,214	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
31,405	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5

Reformate D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
26,702	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
27,237	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
28,099	1,2,4-trimethyl-benzene	994
29,287	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
31,49	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
32,437	indane	1016
33,766	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
35,92	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
36,427	4-ethyl-1,2-dimethyl-benzene	1104
38,746	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	1145
39,104	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1187
43,727	azulene	1292
51,554	2-methyl-naphthalene	1304
59,761	1,7-dimethyl-naphthalene	1418
66,07	1,4,5-trimethyl-naphthalene	1606
68,994	3,3-dimethylbiphenyl	1642
73,372	1,2-dimethyl-4-phenylmethyl-benzene	1693

Reformate Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
12,4	toluene	788
18,786	ethylbenzene	841
19,461	o-xylene	910
21,2	o-xylene	910
25,938	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
26,788	propyl-benzene	963,9
27,206	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
28,053	1,2,4-trimethyl-benzene	994
29,223	1,2,4-trimethyl-benzene	994
31,41	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
33,668	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
34,252	2-ethyl-1,4-dimethyl-benzene	1090
35,663	2-ethyl-1,4-dimethyl-benzene	1090
36,314	4-ethyl-1,2-dimethyl-benzene	1104
38,633	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	1145
38,988	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	1145
41,447	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	1145
43,58	azulene	1292
51,417	2-methyl-naphthalene	1304
59,62	1,7-dimethyl-naphthalene	1418
65,969	6-propyl-tridecane	1548
68,881	1,4,5-trimethyl-naphthalene	1606
73,302	1,2-dimethyl-4-phenylmethyl-benzene	1693
77,882	2-methyl-phenanthrene	1945

FCC C6+

FCC C6+ Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
5,401	2-methyl-pentane	569
5,636	3-methyl-pentane	586
6,641	methyl-cyclopentane	651
12,446	toluene	788
19,473	o-Xylene	910
21,197	o-Xylene	910
26,641	1-ethyl-4-methyl-benzene	956
29,165	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5

FCC C6+ D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
29,165	1,3-cyclopentadiene	989
33,742	1,3-cyclopentadiene	989
34,328	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
35,908	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
36,415	2-ethyl-1,4-dimethyl-benzene	1090
38,71	4-ethyl-1,2-dimethyl-benzene	1104
39,058	2,3-dihydro-4-methyl-1 H-indene	1119
40,414	1-methyl-3-(1-methylethyl)-benzene	1025,6
41,27	1-ethyl-2,3-dimethyl-benzene	1125
41,432	2,3-dihydro-5-methyl-1 H-indene	1130
43,711	1,4-dihydro-1,4-methanonaphthalene	1171
44,035	2,3-dihydro-1,6-dimethyl-1 H-Indene	1221
51,539	1-methyl-naphthalene	1279
52,66	azulene	1292

FCC C6+ Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
19,373	o-Xylene	910
21,123	o-Xylene	910
26,611	1-ethyl-4-methyl-benzene	956
26,712	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
27,136	1,2,4-trimethyl-benzene	994
29,153	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
31,356	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
32,349	indane	1016
33,69	1-methyl-3-(1-methylethyl)-benzene	1025,6
34,273	1-methyl-2-(1-methylethyl)-benzene	1028,4
35,841	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
36,333	2-ethyl-1,4-dimethyl-benzene	1090
38,979	2,3-dihydro-5-methyl-1 H-indene	1130
41,166	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1187
43,931	2,3-dihydro-1,6-dimethyl-1 H-Indene	1221
48,346	2,3-dihydro-4,7-dimethyl-1 H-Indene	1248
51,438	1-methyl-naphthalene	1279
68,859	hexadecane	1600

FCC Naphtha

FCC Naphtha Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,444	2-methyl-butane	475
19,406	1,3-dimethyl-benzene	896
21,151	1,3-dimethyl-benzene	896
29,092	1,2,4-trimethyl-benzene	994

FCC Naphtha D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
26,709	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
26,816	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
29,244	1,2,4-trimethyl-benzene	994
31,411	1,2,4-trimethyl-benzene	994
32,44	cyclopropyl-benzene	1010
33,751	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
34,325	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
41,237	2,3-dihydro-4-methyl-1 H-Indene	1130

FCC Naphtha Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
12,569	toluene	788
19,409	1,3-dimethyl-benzene	896
21,166	o-xylene	910
26,62	1-ethyl-3-methyl-benzene	954,3
27,142	1-ethenyl-2-methyl-benzene	981
29,131	1,2,4-trimethyl-benzene	994
31,356	1,3,5-trimethyl-benzene	998
32,358	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
33,681	2-tolyloxirane	1097

36,305	1-(bromomethyl)-4-(1-methylethyl)-benzene	1338
--------	---	------

C5 RAF+TAME+Reformate

C5 RAF+TAME+Reformate Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,444	2-methyl-butane	475
4,71	E-2-Pentene	504
8,187	2-methoxy-2-methyl-butane	674
12,468	spiro (2,4) hepta-4,6-diene	718
18,814	ethylbenzene	841
19,467	o-Xylene	910
29,156	1,2,4-trimethyl-benzene	994

C5 RAF+TAME+Reformate D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
19,449	o-Xylene	910
21,212	o-Xylene	910
26,733	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
29,324	1,2,4-trimethyl-benzene	994
31,512	1,2,4-trimethyl-benzene	994
33,763	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
34,35	1-ethyl-2,3-dimethyl-benzene	1125
38,734	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1187
39,104	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1187
43,684	azulene	1292
59,709	2,3-dimethyl-naphthalene	1438

C5 RAF+TAME+Reformate Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
8,129	2-methoxy-2-methyl-butane	674
12,413	toluene	788
18,801	ethylbenzene	841
19,48	o-Xylene	910
21,218	o-Xylene	910
26,175	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
25,951	propyl-benzene	963,9
27,216	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
28,065	1,2,4-trimethyl-benzene	994
31,408	1,2,4-trimethyl-benzene	994
33,678	1-methyl-3-(1-methylethyl)-benzene	1025,6
34,255	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
35,807	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
36,32	1-ethyl-2,3-dimethyl-benzene	1125
38,646	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1187
38,997	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1187
43,577	azulene	1292
52,517	2-methyl-naphthalene	1304
59,605	1,7-dimethyl-naphthalene	1418

FCC C5

FCC C5 Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,444	2-methyl-butane	475
4,612	E-2-Pentene	504
4,707	E-2-Pentene	504
4,826	1,2-dimethyl-trans-cyclopropane	515,8

FCC C5 D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,71	E-2-Pentene	504
4,829	1,2-dimethyl-cis-cyclopropane	515,8
6,226	2-methyl-3-buten-2-ol	606
9,168	trans-3-penten-2-ol	689
12,468	toluene	788

FCC C5 Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,441	2-methyl-butane	475
4,698	E-2-Pentene	504
4,817	1,2-dimethyl-cis-cyclopropane	515,8
12,532	toluene	788

LSR

LSR Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,444	2-methyl-butane	475
5,401	2-methyl-pentane	569
5,639	3-methyl-pentane	586
5,963	Hexane	600
6,644	methyl-cyclopentane	651
7,631	cyclohexane	700

LSR D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
5,957	Hexane	600
6,647	methyl-cyclopentane	651

7,784	2-methyl-hexane	666
7,854	2,3-dimethyl-pentane	672
8,099	3-methyl-hexane	675
8,395	1,3-dimethyl-cyclopentane	682
8,618	isopropylcyclobutane	690,9
8,511	heptane	700
9,07	1,2-dimethyl-cis-cyclopentane	724,8
10,084	methyl-cyclohexane	760
12,434	toluene	788

LSR Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
5,37	2-methyl-pentane	569
5,605	3-methyl-pentane	586
5,914	Hexane	600
6,598	methyl-cyclopentane	651
7,573	cyclohexane	700
12,532	toluene	788

Isomerate

Isomerate Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,444	2-methyl-butane	475
4,958	2,2-dimethyl-butane	536
5,407	2-methyl-pentane	569
5,639	3-methyl-pentane	586
5,951	hexane	600
6,644	methyl-cyclopentane	651

Isomerate D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
6,641	methyl-cyclopentane	651
7,631	cyclohexane	700
8,603	1,2-dimethyl-cis-cyclopentane	724,8
10,112	1,2,4-trimethyl-cyclopentane	742,4
10,943	methyl-cyclohexane	760
13,14	1,2-dimethyl-trans-cyclohexane	810
14,331	1,3-dimethyl,trans-cyclohexane	813,1
14,848	1,4-dimethyl-cyclohexane	814
16,788	ethyl-cyclohexane	845
18,083	1,2,4-trimethyl-cyclohexane	872,8
38,459	13-dimethyl-adamantane	1194

Isomerate residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
5,388	2-methyl-pentane	569
5,624	3-methyl-pentane	586
5,935	hexane	600
6,623	methyl-cyclopentane	651
7,6	cyclohexane	700
10,026	methyl-cyclohexane	760
12,532	toluene	788
13,128	1,3-dimethyl-cis-cyclohexane	790,8

S1

S1 D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
26,626	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
29,193	1,2,4-trimethyl-benzene	994
31,411	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
34,304	1-methyl-3-(1-methylethyl)-benzene	1025,6
35,862	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
36,373	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
39,043	2,3-dihydro-5-methyl-1 H-indene	1119
41,188	1-ethyl-2,3-dimethyl-benzene	1125
41,383	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1187
43,717	azulene	1292
59,758	2,3-dimethyl-naphthalene	1438
63,769	4-methyl-1,1-biphenyl	1493
64,237	4-methyl-1,1-biphenyl	1493
66,076	1,4,5-trimethyl-naphthalene	1606
68,994	3,3-dimethylbiphenyl	1642

S1 Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
12,578	toluene	788
19,418	1,3-dimethyl-benzene	896
21,163	o-xylene	910
26,601	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
29,15	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
31,359	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
36,296	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
43,601	azulene	1292
59,657	2,3-dimethyl-naphthalene	1438

S2

S2 D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
26,635	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
29,199	1,2,4-trimethyl-benzene	994
31,408	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
33,739	1-methyl-2-(1-methylethyl)-benzene	1028,4
34,329	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
36,391	2-ethyl-1,4-dimethyl-benzene	1090
39,043	2,3-dihydro-4-methyl-1 H-indene	1130
40,39	1-ethenyl-3-ethyl-benzene	1065,8
41,227	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1187
43,702	azulene	1292
51,548	benzocycloheptatriene	1251
52,657	1-methyl-naphthalene	1279
59,7	1,7-dimethyl-naphthalene	1418

S2 Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
12,532	toluene	788
19,336	o-xylene	910
26,553	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
29,079	1,2,4-trimethyl-benzene	994
31,297	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
33,623	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
34,194	2-ethyl-1,4-dimethyl-benzene	1090
38,887	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1187
39,043	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1187
43,513	azulene	1292
51,352	benzocycloheptatriene	1251

52,48	1-methyl-naphthalene	1279
-------	----------------------	------

S3

S3 Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,445	2-methyl-butane	475
5,398	2-methyl-pentane	569
5,633	3-methyl-pentane	586
5,948	hexane	600
6,638	methyl-cyclopentane	651
7,622	2,2,4-trimethyl-pentane	693
8,508	cyclohexane	700
12,462	toluene	788
18,808	ethylbenzene	841
19,471	p-xylene	894
21,206	o-xylene	910
26,623	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
29,159	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5

S3 D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
29,046	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
33,629	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
34,191	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
36,244	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
38,896	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	1145
40,684	1-methyl-2,4-diethyl-benzene	1149,6
40,809	1-methyl-4-(1-methylpropyl)-benzene	1091
42,978	1-methyl-4-(1-methylpropyl)-benzene	1091
43,528	azulene	1292

44,665	1-ethyl-2,4,5-trimethyl-benzene	1173
44,836	1-ethyl-2,4,5-trimethyl-benzene	1173
45,514	1-ethyl-2,4,5-trimethyl-benzene	1173
47,28	1-ethyl-2,4,5-trimethyl-benzene	1173
48,328	2,3-dihydro-4,7-dimethyl-1 H-indene	1248
49,26	2,3-dihydro-4,7-dimethyl-1 H-indene	1248
51,414	1-methyl-naphthalene	1279
57,946	1-ethyl-naphthalene	1397
58,688	1,7-dimethyl-naphthalene	1418
59,614	1,7-dimethyl-naphthalene	1418
59,813	1,7-dimethyl-naphthalene	1418
68,908	3,3-dimethylbiphenyl	1642
77,68	2-methyl-phenanthrene	1945

S3 Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
19,409	p-xylene	894
21,154	o-xylene	910
26,617	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
26,73	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
27,155	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
29,171	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
33,681	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
34,27	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
35,676	2-ethyl-1,4-dimethyl-benzene	1090
38,982	2,3-dihydro-4-methyl-1 H-indene	1130
40,302	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	1145
43,064	azulene	1292
51,453	1-methyl-naphthalene	1279
59,602	1,7-dimethyl-naphthalene	1418

89,147	1,2-benzenedicarboxylic acid	2162
--------	------------------------------	------

S4

S4 Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,448	2-methyl-butane	475
4,826	(Z)-2-pentene	505
5,398	2-methyl-pentane	569
5,633	3-methyl-pentane	586
5,948	hexane	600
6,635	methyl-cyclopentane	651
7,744	2-methyl-hexane	666
8,056	3-methyl-hexane	675
8,508	2,2,4-trimethyl-pentane	693
11,673	2,3,3-trimethyl-pentane	764
12,431	toluene	788
19,425	o-xylene	910
26,611	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
29,134	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5

S4 D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
29,043	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
34,2	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
35,621	2-ethyl-1,4-dimethyl-benzene	1090
38,893	1-phenyl-1-butene	1098,2
41,087	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	1145
43,525	azulene	1292
44,661	1-ethyl-2,4,5-trimethyl-benzene	1173
44,854	1-ethyl-2,4,5-trimethyl-benzene	1173

48,331	2,3-dihydro-4,7-dimethyl-1 H-indene	1248
50,573	2,3-dihydro-4,7-dimethyl-1 H-Indene	1248
51,401	1-methyl-naphthalene	1279
57,961	1-ethyl-naphthalene	1397
58,688	1,7-dimethyl-naphthalene	1418
59,611	1,7-dimethyl-naphthalene	1418
59,813	1,7-dimethyl-naphthalene	1418
66,385	1-methyl-3-(phenylmethylethyl)-benzene	1565
68,132	1,1-methylene bis (4-methyl-benzene	1693
68,725	1,1-methylene bis (4-methyl-benzene	1693
70,121	1,1-methylene bis (4-methyl-benzene	1693
75,966	1,5,6,7-tetramethyl-3-phenylbicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene	1695
78,765	dibutylphthalate	1925
81,37	8,11-octadecadenoic acid, methylester	2093
98,196	9-Octadecenoic acid (Z)-, 2,3-bis(acetyloxy)propyl ester	2952

S4 Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
19,36	o-xylene	910
26,608	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
27,139	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
29,114	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
31,349	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
33,684	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
34,255	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
35,822	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
36,327	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
38,963	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	1145

41,129	2,3-dihydro-5-methyl-1 H-indene	1160
43,607	azulene	1292
51,401	1-methyl-naphthalene	1279

S5

S5 Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,447	2-methyl-butane	475
5,398	2-methyl-pentane	569
5,633	3-methyl-pentane	586
6,638	methyl-cyclopentane	623,8
7,625	cyclohexane	655,8
8,056	3-methyl-hexane	675
12,461	toluene	788
18,816	ethylbenzene	841
19,476	1,3-dimethyl-benzene	896
21,206	o-Xylene	910
26,617	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
29,15	1,2,4-trimethyl-benzene	994

S5 D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
29,043	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
51,356	1,4-dihydro-1,4-methanonaphthalene	1171
52,495	Benzocycloheptatriene	1251
59,614	1,7-dimethyl-naphthalene	1418
65,984	1,4,5-trimethyl-naphthalene	1606
68,93	4,4-Dimethylbiphenyl	1669
72,01	1-methyl-3-[(4-methylphenyl)methyl]-benzene	1693
72,147	heptadecane	1700

74,897	octadecane	1800
77,292	Nonadecane	1900
77,867	Hexadecanoic acid-methyl ester	1911
79,443	Eicosane	2000
81,402	8-Octadecenoic acid-methyl ester	2085
81,505	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	2093
83,271	Tetratetracontane	4400

S5 Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
12,407	toluene	788
18,792	ethylbenzene	841
19,483	1,3-dimethyl-benzene	896
21,206	o-Xylene	910
25,929	propyl-benzene	963,9
26,654	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
26,767	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
29,174	1,2,4-trimethyl-benzene	994
31,389	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
36,287	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
38,948	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1187
43,543	azulene	1292
59,581	1,7-dimethyl-naphthalene	1418
68,496	3,3-Dimethylbiphenyl	1594
68,896	4,4-Dimethylbiphenyl	1669
73,293	1,2-dimethyl-4-(phenylmethyl)-benzene	1693
75,706	2,3-dimethyl-9 H-fluorene	1753
77,671	1-methyl-phenanthrene	1896

S6

S6 Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,447	2-methyl-butane	475
4,826	(Z)-2-pentene	505
5,398	2-methyl-pentane	569
5,633	3-methyl-pentane	586
6,491	2-ethoxy-2-methyl-propane	620
7,622	2-methyl-hexane	666
7,738	3-methyl-hexane	675
8,05	benzene	691
9,021	Heptane	700
12,474	toluene	788
18,838	ethylbenzene	841
19,507	1,3-dimethyl-benzene	896
21,233	o-xylene	910
26,656	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
27,167	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
29,183	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5

S6 D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
5,942	n-Hexane	600
38,911	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	1109
39,043	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1187
43,54	azulene	1292
51,456	1-methyl-naphthalene	1289,6
52,578	2-methyl-naphthalene	1298
59,703	2,6-dimethyl-naphthalene	1458
66,886	2,3,6-trimethyl-naphthalene	1509,3

68,951	4,4-dimethylbiphenyl	1583
73,342	2,4,6-trimethyl-1,1-biphenyl	1707
77,711	1-methyl-anthracene	1920
81,401	methyl ester-9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)	2071
81,508	methyl ester-9-Octadecenoic acid (Z)	2082

S6 Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
12,394	toluene	788
18,783	ethylbenzene	841
19,455	1,3-dimethyl-benzene	896
21,197	o-xylene	910
26,666	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
26,773	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
27,2	1,2,4-trimethyl-benzene	994
29,214	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
32,376	indane	1016
33,684	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
34,276	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
35,825	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
38,63	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1187
38,978	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1187
43,586	azulene	1292
51,398	1-methyl-naphthalene	1289,6
52,514	2-methyl-naphthalene	1298
59,599	1,7-dimethyl-naphthalene	1418
89,156	1,2-benzenedicarboxylic acid	2162

S7

S7 Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,447	2-methyl-butane	475
4,961	2,2-dimethyl-butane	536
5,398	2-methyl-pentane	569
5,633	3-methyl-pentane	586
7,625	cyclohexane	700
12,468	toluene	788
18,823	ethylbenzene	841
19,486	1,3-dimethyl-benzene	896
21,218	o-xylene	910
26,651	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
28,028	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
29,18	1,2,4-trimethyl-benzene	994
31,368	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5

S7 D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
29,201	1,2,4-trimethyl-benzene	994
31,423	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
33,745	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
34,337	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
35,758	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
40,424	2,3-dihydro-5-methyl-1 H-indene	1119
41,267	2,3-dihydro-5-methyl-1 H-indene	1119
41,465	1-ethyl-2,3-dimethyl-benzene	1125
43,765	azulene	1292
44,026	2,3-dihydro-1,6-dimethyl-1 H-Indene	1221
52,669	benzocycloheptatriene	1251

59,715	2,3-dimethyl-naphthalene	1438
66,039	1,4,5-trimethyl-naphthalene	1606
77,94	2-methyl-phenanthrene	1945

S7 Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
19,455	1,3-dimethyl-benzene	896
21,206	o-xylene	910
25,978	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
26,69	propyl-benzene	963,9
27,222	1-ethyl-2-methyl-benzene	970,2
28,074	1,2,4-trimethyl-benzene	994
29,241	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
32,401	Indane	1016
33,745	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
34,325	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
35,746	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
40,375	2,3-dihydro-5-methyl-1 H-indene	1119
41,206	2,3-dihydro-5-methyl-1 H-indene	1119
41,402	1-ethyl-2,3-dimethyl-benzene	1125
43,711	azulene	1292

S8

S8 Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,447	2-methyl-butane	475
4,961	2,2-dimethyl-butane	536
5,398	2-methyl-pentane	569
6,485	2-ethoxy-2-methyl-propane	620
7,625	2,2,4-trimethyl-pentane	693

8,496	cyclohexane	700
12,461	toluene	788
18,81	ethylbenzene	841
19,476	1,3-dimethyl-benzene	896
21,218	o-xylene	910
26,623	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
29,162	1,2,4-trimethyl-benzene	994
31,352	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5

S8 D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
26,803	1-ethyl-4-methyl-benzene	956,1
28,086	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
31,475	1,2,4-trimethyl-benzene	994
32,446	cyclopropyl-benzene	1010
33,751	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
34,353	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
35,767	2-ethyl-1,4-dimethyl-benzene	1090
40,396	2,3-dihydro-5-methyl-1 H-indene	1119
41,221	2,3-dihydro-5-methyl-1 H-indene	1119
41,435	4-ethyl-1,2-dimethyl-benzene	1125
43,711	azulene	1292
51,524	1,4-dihydro-1,4-methanonaphthalene	1171
52,636	benzocycloheptatriene	1251
59,718	2,3-dimethyl-naphthalene	1438
66,039	1,4,5-trimethyl-naphthalene	1606
77,931	1-methyl-phenanthrene	1890

S8 Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
12,391	toluene	788
18,87	ethylbenzene	841
19,461	1,3-dimethyl-benzene	896
21,197	o-xylene	910
25,929	propyl-benzene	963,9
27,188	1,2,4-trimethyl-benzene	994
28,025	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
29,18	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
31,365	1,2,3-trimethyl-benzene	1007,5
32,361	indane	1016
33,669	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
34,264	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
35,084	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
41,102	2,3-dihydro-5-methyl-1 H-indene	1119
41,316	4-ethyl-1,2-dimethyl-benzene	1125
43,58	azulene	1292
51,402	1,4-dihydro-1,4-methanonaphthalene	1171
52,514	benzocycloheptatriene	1251
59,614	1,7-dimethyl-naphthalene	1438
65,966	1,4,5-trimethyl-naphthalene	1606
68,899	4,4-Dimethylbiphenyl	1669
73,296	1,2-dimethyl-4-(phenylmethyl)-benzene	1693
77,882	1-methyl-phenanthrene	1890
81,466	methyl ester-9-Octadecenoic acid (Z)	2082
89,15	mono(2-ethylhexyl)ester, 1,2-benzenedicarboxylic acid	2162

S9

S9 Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,445	2-methyl-butane	475
5,395	2-methyl-pentane	569
6,605	2,4-dimethyl-pentane	631
7,827	2,3-dimethyl-pentane	672
8,557	2,2,4-trimethyl-pentane	693
10,574	2,4-dimethyl-hexane	734
11,484	2,3,4-trimethyl-pentane	756
11,735	2,3,3-trimethyl-pentane	764
12,474	toluene	788
26,587	2,2,6-dimethyl-octane	1029

S9 D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
8,499	2,2,4-trimethyl-pentane	693
11,447	2,3,4-trimethyl-pentane	756
11,698	2,3,3-trimethyl-pentane	764
13,424	2,2,5-trimethyl-hexane	779
20,705	2,2,4-trimethyl-heptane	875,3
21,649	2,5,5-trimethyl-heptane	892
27,714	2,2,3,5-tetramethyl-heptane	902
29,085	2,3,3-trimethyl-octane	966
32,556	6-ethyl-2-methyl-octane	986
34,078	5-ethyl-2,2,3-trimethyl-heptane	1001
34,814	5-ethyl-2,2,3-trimethyl-heptane	1001
35,697	2,8-dimethyl-undecane	1223

S9 Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
8,502	2,2,4-trimethyl-pentane	693
11,448	2,3,4-trimethyl-pentane	756
11,664	2,3,3-trimethyl-pentane	764
12,401	toluene	788
20,598	2,2,4-trimethyl-heptane	875,3
21,542	2,5,5-trimethyl-heptane	892
27,573	2,2,3,5-tetramethyl-heptane	902
28,945	2,3,3-trimethyl-octane	966
32,404	6-ethyl-2-methyl-octane	986
33,922	5-ethyl-2,2,3-trimethyl-heptane	1001
34,68	5-ethyl-2,2,3-trimethyl-heptane	1001
35,578	2,8-dimethyl-undecane	1223
89,141	mono(2-ethylhexyl)ester, 1,2-benzenedicarboxylic acid	2162

U95

U95 Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,356	2-methyl-butane	475
4,612	ethyl-cyclopropane	510
4,854	2,2-dimethyl-butane	526
5,312	2-methoxy-2-methyl-propane	570
5,517	3-methyl-pentane	577
5,81	n-hexane	600
6,482	methyl-cyclopentane	623,8
7,439	benzene	647,5
7,973	2-methoxy-2-methyl-butane	672,5
8,056	3-methyl-hexane	675

12,217	toluene	788
19,14	1,3-dimethyl-benzene	853,2
20,848	1,3-dimethyl-benzene	853,2
26,763	mesitylene	956
27,622	1-ethyl-2-methyl-benzene	969,8
28,762	1,2,4-trimethyl-benzene	978,4
30,946	1,2,3-trimethyl-benzene	1005,7

U95 D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
19,061	p-xylene	862
20,821	o-xylene	910
26,363	1-ethyl-3-methyl-benzene	952,1
27,72	1-ethyl-3-methyl-benzene	952,1
28,936	mesitylene	956
31,096	1,2,4-trimethyl-benzene	994
32,022	Indane	1020
33,357	1-methyl-4-propyl-benzene	1038,4
33,949	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
35,489	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
35,758	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
36,006	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
39,923	2,3-dihydro-5-methyl-1 H-Indene	1120,99
40,735	2,3-dihydro-4-methyl-1 H-Indene	1133,65
43,225	naphthalene	1231
51,026	2-methyl-naphthalene	1298
59,226	1,7-dimethyl-naphthalene	1396
65,651	1,6,7-trimethyl-naphthalene	1574
68,627	1,4,5-trimethyl-naphthalene	1606
77,622	2-methyl-phenanthrene	1945

79,993	2,7-dimethyl-phenanthrene	2027,9
--------	---------------------------	--------

U95 Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
12,15	toluene	788
18,478	ethylbenzene	841
19,174	1,3-dimethyl-benzene	896
20,894	o-xylene	910
26,351	1-ethyl-2-methyl-benzene	969,8
27,698	1-ethyl-2-methyl-benzene	969,8
28,902	1,2,4-trimethyl-benzene	978,4
31,047	1,2,4-trimethyl-benzene	978,4
31,976	Indane	1020
33,308	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
33,84	2-ethyl-1,4-dimethyl-benzene	1068,8
38,248	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	1145
40,916	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	1145
43,152	naphthalene	1170
50,971	2-methyl-naphthalene	1298
52,095	2-methyl-naphthalene	1298
59,153	1,7-dimethyl-naphthalene	1438

U100

U100 Sample		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
4,359	2-methyl-butane	475
4,612	ethyl-cyclopropane	510
5,309	2-methoxy-2-methyl-propane	570
5,508	3-methyl-pentane	577
5,81	n-hexane	600
6,455	2,2-dimethyl-pentane	621,4
7,439	benzene	647,5
7,64	2,3-dimethyl-pentane	666,6
7,973	2-methoxy-2-methyl-butane	672,5
8,343	2,2,3,3-tetramethyl-butane	675
8,807	heptane	700
10,317	2,4-dimethyl-hexane	734,4
11,191	2,3,4-trimethyl-pentane	743,63
11,414	2,3,3-trimethyl-pentane	755,4
12,217	toluene	788
18,484	1,3-dimethyl-benzene	853,2
19,192	p-xylene	862
20,888	o-xylene	907
26,268	1-ethyl-3-methyl-benzene	952,1
26,794	mesitylene	956
27,646	1-ethyl-2-methyl-benzene	969,8
28,792	1,2,4-trimethyl-benzene	978,4
30,974	1,2,3-trimethyl-benzene	1005,7

U100 D86		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
19,03	p-xylene	862
20,796	o-xylene	910
26,29	1-ethyl-3-methyl-benzene	952,1
26,831	1,2,4-trimethyl-benzene	994
28,878	1,2,4-trimethyl-benzene	994
31,053	1,2,4-trimethyl-benzene	994
31,988	Indane	1020
33,338	1-methyl-3-propyl-benzene	1042,9
33,589	1-methyl-2-propyl-benzene	1058,8
33,907	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
35,324	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
35,468	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
36	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
38,316	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	1109
39,923	2,3-dihydro-5-methyl-1 H-Indene	1120,99
40,741	2,3-dihydro-4-methyl-1 H-Indene	1133,65
44,307	1-ethyl-2,4,5-trimethyl-benzene	1173
51,041	1-methyl-naphthalene	1289,6
52,147	2-methyl-naphthalene	1298
59,226	1,7-dimethyl-naphthalene	1396
65,648	1,6,7-trimethyl-naphthalene	1574
71,954	9-methyl-9H-Fluorene	1579
77,665	1-methyl-phenanthrene	1901,2
79,996	2,7-dimethyl-phenanthrene	2027,9

U100 Residue		
Retention Time (min)	Chemical Compound	Kovats Index
12,141	toluene	788
18,468	ethylbenzene	841
19,156	1,3-dimethyl-benzene	896
20,879	o-xylene	910
26,351	1-ethyl-2-methyl-benzene	969,8
27,695	1-ethyl-2-methyl-benzene	969,8
28,902	1,2,4-trimethyl-benzene	978,4
31,05	1,2,4-trimethyl-benzene	978,4
31,979	Indane	1020
33,326	1-methyl-3-propyl-benzene	1032,8
33,913	1-ethyl-1,4-dimethyl-benzene	1070,8
35,966	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	1070,8
38,273	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	1145
40,94	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	1145
43,183	naphthalene	1170
51,001	2-methyl-naphthalene	1298
52,11	2-methyl-naphthalene	1298
59,205	1,7-dimethyl-naphthalene	1438