



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**Τομέας Χημικών Επιστημών**

**Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας**

**ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ**

**ΜΟΝΑΔΑΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ**

**ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΣΕ GC/MS – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ**

**ΕΚΠΝΕΟΜΕΝΟΥ ΑΕΡΑ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΕΥΣΤΑΘΙΟΥ ΣΙΑΝΟΥ**

**Χημικού Μηχανικού ΕΜΠ**

Αθήνα 2011

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το διάστημα των ετών 1999 – 2006. Ο βασικός πυρήνας της εργασίας εκτελέστηκε κατά τα έτη 1999 – 2003, με την κατασκευή, τη δοκιμή και την εφαρμογή του συστήματος θερμικής εκρόφησης στη μέτρηση πτητικών οργανικών ενώσεων σε ανθρώπινη εκπνοή, χρονικό σημείο που έπρεπε να εκπληρώσω τις στρατιωτικές μου υποχρεώσεις. Σε ότι αφορά τη χρονική εξέλιξη της διατριβής, το έτος 2004 ήταν περισσότερο μια μεταβατική περίοδος μιας και με βρήκε να εργάζομαι στο Εργαστήριο Ελέγχου Doping του ΟΑΚΑ, για τις ανάγκες των Ολυμπιακών Αγώνων της Αθήνας, ενώ ταυτόχρονα εκτελέστηκε η προετοιμασία και η υποβολή της μιας δημοσίευσης της εργασίας στο περιοδικό Journal of Chromatography B – Biomedical Applications, η οποία τελικά εγκρίθηκε τον Μάιο του 2005 και δημοσιεύθηκε τον Ιούνιο του ίδιου έτους. Η δεύτερη δημοσίευση της διατριβής εγκρίθηκε από το περιοδικό Science of the Total Environment το 2007. Από εκεί και πέρα το χρονικό διάστημα μέχρι την παρουσίαση της διατριβής, αφιερώθηκε σχεδόν ολοκληρωτικά στην νεαρή οικογένεια μου, στην εργασία μου ως μέλος της τεχνικής υποστήριξης στη Hellamco AE, και στην αναπόφευκτα αργή συγγραφή, διόρθωση και υποβολή της εργασίας στη Σχολή Χημικών Μηχανικών.

Θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω όλους αυτούς που συνέβαλλαν στη πραγματοποίησή της εργασίας αυτής, ειδικά αν αναλογιστούμε την εκτεταμένη χρονική της διάρκεια και ιδιαίτερα τον Καθηγητή κ Μ. Σταθερόπουλο, που εκτός από την αδιαμφισβήτητη επιστημονική του υποστήριξη, είχε την υπομονή να χειρίζεται τα θέματα της, μικρά ή μεγάλα, για αυτά τα χρόνια.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω πάρα πολύ τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ Ν. Τζαμτζή και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα Αθηνά Παππά, για τη πολύτιμη βοήθεια τους στη κατασκευαστική και πειραματική εργασία που παρουσιάζεται στη διατριβή αυτή, ως μέλη της συμβουλευτικής της επιτροπής.

Επιπλέον οφείλω θερμές ευχαριστίες τους Καθηγητές Ν. Παπαγιαννάκο, Μ. Οξένκιουν-Πετροπούλου, Ζ. Μαρούλη, Μ. Μαλάμη, για την τιμή της συμμετοχής τους στην εξεταστική επιτροπή της.

Εκτός αυτών, με χαροποιεί πραγματικά να συμπεριλάβω στις ευχαριστίες μου τον Δρ. Χημικό Μηχανικό Σ. Κυριάκου και τη Δρ. Χημικό Μηχανικό Κ. Μικέδη, τόσο για την πνευματική τους «κληρονομιά» και υποστήριξη όσο για την ειλικρινή τους φιλική διάθεση. Από τους ανθρώπους που ακολούθησαν εμένα στην εργασία τους στο

ίδιο εργαστήριο και πρακτικά στους ίδιους χώρους, εκτός από τις ευχαριστίες μου αξίζουν τη ταπεινή ευχή μου ώστε να πετύχουν πολλά περισσότερα από τα λίγα που πέτυχά εγώ, γιατί το αξίζουν: είναι οι Δρ. Χημικοί Μηχανικοί κ Α. Αγαπίου και κα Σοφία Κάρμα.

Τέλος, το απλό ευχαριστώ είναι λίγο για την Οικογένεια μου, που εκτός από τη συνεχή συμπαράσταση και το σχετικό άγχος, αλλά ιδιαίτερα στο ρομαντισμό της επιμονής της στήριξης της επιστημονικής μου προσπάθειας στις δυσκολότερες στιγμές της. Ολοκληρώνω με την Αρχιτέκτονα Μηχανικό κα Αθανασία Μπόγρη, που εκτός της ανοχής της τόσο καιρό, επέμεινε να γίνει και σύζυγος μου τον Ιούνιο του 2006 και να μου δώσει την ευτυχία να γίνω πατέρας δύο παιδιών της Νίκης και του Χρήστου, παρ' όλες τις δυσκολίες που αντιμετώπισε η ίδια και εγώ κατ' επέκταση.

### **ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

*Μ. Σταθερόπουλος, Καθηγητής ΕΜΠ*

*Ν. Τζαμτζής, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ*

*Α. Παππά, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ*

### **ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

*Ν. Παπαγιαννάκος, Καθηγητής ΕΜΠ*

*Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Καθηγήτρια ΕΜΠ*

*Ζ. Μαρούλης, Καθηγητής ΕΜΠ*

*Μ. Μαλάμη, Καθηγήτρια ΕΜΠ*

*Μ. Σταθερόπουλος, Καθηγητής ΕΜΠ*

*Ν. Τζαμτζής, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ*

*Α. Παππά, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ.*

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

---

---

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

Η ενασχόληση των ανθρώπων της Αναλυτικής Χημείας με τα θέματα του περιβαλλοντικού αέρα, δεν είναι κάτι πρωτοεμφανιζόμενο στα τα πιο πρόσφατα έτη. Παρ' όλα αυτά συνεχίζει να αποσπά σημαντικό μέρος της διεθνούς προσοχής λόγω της κρισιμότητας του για θέματα ανθρώπινης υγείας και γενικότερα της προστασίας του περιβάλλοντος. Η συνεχιζόμενη αυτή ερευνητική προσπάθεια περιλαμβάνει την βελτίωση των ήδη υπάρχουσών τεχνικών αλλά και την ανάπτυξη νέων τεχνικών πεδίου. Οι δύο αυτοί πόλοι, αν και έχουν τον ίδιο σκοπό δηλαδή την παραγωγή ακόμη καλύτερων και πιο αξιόπιστων μετρήσεων, χρησιμοποιούν διαφορετικές οργανολογικές προσεγγίσεις.

Οι «κλασσικοί» χημικοί πάγκου εκμεταλλεύονται τη συνεχή τεχνολογική εξέλιξη των διαθέσιμων, κυρίως εμπορικών, οργάνων για να βελτιώσουν την απόδοση των μεθόδων τους. Αυτό σημαίνει ότι η τάση κινείται προς όλο και χαμηλότερα όρια ανίχνευσης, μεγαλύτερη σταθερότητα οργάνου και καλύτερη αναπαραγωγισιμότητα μετρήσεων. Ταυτόχρονα, η χρήση των εργαστηριακών μεθόδων για χρονικό διάστημα δεκαετιών έχει δώσει τη δυνατότητα σε εθνικούς και διεθνείς οργανισμούς να εκδώσουν κατευθύνσεις ή ολόκληρες πρότυπες μεθόδους αναλύσεων. Ο αναλυτικός χημικός έχει να αντιμετωπίσει με αυτό τον τρόπο τη συμβατότητα των χειρισμών του με τις πρότυπες μεθόδους αλλά κυριότερα των αποτελεσμάτων του, ειδικά αν παίρνει μέρος σε διεργαστηριακές μελέτες. Επιπροσθέτως, το σύνολο των εργαστηρίων έχουν να προσαρμόσουν τον εξοπλισμό τους στις συνεχώς βελτιωμένες προδιαγραφές των πρότυπων μεθόδων αυτών.

Οι ερευνητές και οι εταιρείες τεχνολογιών πεδίου ξεκινούν από το σημείο που τα όργανα πάγκου μειονεκτούν. Προσφέρουν δυνατότητα μεταφοράς του οργάνου προς το ίδιο το δείγμα (δηλαδή το πεδίο), όπου η χημική ανάλυση ολοκληρώνεται σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα. Τα ταχύτερα από αυτά μπορούν να χαρτογραφήσουν ένα πεδίο για τα επίπεδα συγκεντρώσεων ελεγχόμενων ουσιών σε λίγες ώρες, εργασία που θα μπορούσε να διαρκέσει μέρες αν αυτά τα δείγματα έπρεπε να μεταφερθούν σε ένα εργαστήριο, ίσως και εκατοντάδες χιλιόμετρα μακριά. Τα ίδια τα συστήματα πεδίου έχουν να επιλύσουν θέματα σμίκρυνσης μεγέθους, οικονομίας ενέργειας αλλά

κυριότερα την παραγωγή όσο το δυνατόν πιο αξιόπιστων και αποδοτικών μετρήσεων. Αυτή η προσπάθεια προσέγγισης των προδιαγραφών εργαστηριακών συστημάτων αποτελεί ένα από τα σημεία αιχμής στην αντίστοιχη έρευνα.

Η βασική οργανολογική κατεύθυνση της παρούσας διατριβής ήταν εξαρχής η αέρια χρωματογραφία συνδυασμένη με φασματομετρία μάζας (GC/MS). Πρόκειται για μια τεχνική της ενόργανης ανάλυσης που εκμεταλλεύεται δύο πλεονεκτήματα: α) τη δυνατότητα διαχωρισμού των συστατικών πολύπλοκων δειγμάτων από τον αέριο χρωματογράφο και β) τη δυνατότητα ποιοτικής επιβεβαίωσης των συστατικών αυτών με τη λήψη των «αποτυπωμάτων» τους στο φασματόμετρο μάζας. Εκτός αυτών ένα φασματόμετρο μάζας διακρίνεται για την πολύ καλή ευαισθησία του, η οποία μπορεί να συγκριθεί μόνο με εξειδικευμένους χρωματογραφικούς ανιχνευτές, όπως ο *Electron Capture Detector (ECD)* και ο *Nitrogen Phosphorus Detector (NPD)*.

**Στόχος της διατριβής** ήταν η παραγωγή μιας αναλυτικής μεθόδου που θα είναι ικανή να ανιχνεύσει πτητικές οργανικές ενώσεις (*Volatile Organic Compounds - VOCs*) σε πολύ χαμηλά, ίσως και ακραία, όρια ανίχνευσης της τάξης των λίγων ng ανά L αέρα. Η ανάγκη αυτή προήλθε τόσο από το πιθανό εύρος των περιβαλλοντικών εφαρμογών που μπορεί να καλύψει αλλά και ειδικότερα από την ερευνητική προσπάθεια στην οποία εντάχθηκε. Η ίδια η διατριβή αποτέλεσε ένα από τα σημεία εκκίνησης μιας νέας ερευνητικής προσπάθειας του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, απαίτησε την εκτενή βιβλιογραφική ανασκόπηση αλλά και την προσεκτική και τεκμηριωμένη επιλογή μεθόδου. Γι' αυτό το λόγο το κείμενο της διατριβής αποτελείται από ένα εκτενές θεωρητικό μέρος βιβλιογραφίας και επιλογών μεθόδου, **που καταλήγει στη προσυγκέντρωση με προσρόφηση και στη θερμική εκρόφηση σε GC/MS**. Είναι αξιοσημείωτο ότι η χρήση της προσρόφησης είναι παρούσα και στους δύο πόλους ανάπτυξης της ενόργανης ανάλυσης που αναφέρθηκαν παραπάνω. Ο εμπλουτισμός του δείγματος που μπορεί να επιτύχει την κάνουν απαραίτητη και σε εργαστηριακά συστήματα αλλά και σε κινητά ή φορητά αναλυτικά όργανα. Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω του ξεκινήματος της ενασχόλησης με το θέμα, κρίθηκε αναγκαία η μελέτη του φαινομένου σε επίπεδο γνώσεων βάσης με αποτέλεσμα να προστεθεί ένα ακόμη κεφάλαιο στο θεωρητικό μέρος (Κεφάλαιο 4).

**Σκοπός της παρούσας διατριβής** ήταν η κατασκευή ενός συστήματος θερμικής εκρόφησης και όχι η απλή χρήση ενός εμπορικά διαθέσιμου. Το ξεκίνημα της ενασχόλησης με το αντικείμενο της θερμικής εκρόφησης υπέδειξε την ανάπτυξη μιας

σταθερής εργαστηριακής μεθόδου, η οποία θα μπορούσε να λειτουργήσει, να δοκιμαστεί και να παράγει τα πρώτα αποτελέσματα στο ελεγχόμενο περιβάλλον του εργαστηρίου. Είναι όμως γεγονός ότι τέτοιου είδους αναλυτικές διατάξεις είναι παρούσες στη διεθνή βιβλιογραφία εδώ και πάνω από μια δεκαετία. Η επιλογή της κατασκευής του συστήματος θερμικής εκρόφησης που θα προσαρμοστεί σε σύστημα GC/MS, εξυπηρετεί το **σκοπό της δημιουργίας μελλοντικής τεχνογνωσίας**, ώστε ο ίδιο το σύστημα θερμικής εκρόφησης να αποτελέσει τμήμα ενός συνολικού κινητού οργάνου που θα εκτελεί τις αναλύσεις επιτόπου. Ένα μέρος του επιδιωκόμενου συστήματος και του σχεδιασμού του φαίνεται στο καταληκτικό κεφάλαιο της διατριβής (Κεφάλαιο 8).

**Στόχος της κατασκευής που ολοκληρώθηκε στα πλαίσια της διατριβής** ήταν η παραγωγή ενός συστήματος που δεν ανταγωνίζεται με τα εμπορικά διαθέσιμα συστήματα. Παρ' όλα αυτά τα τεχνικά του χαρακτηριστικά ζητήθηκαν να μην υπολείπονται, έστω σημαντικά, από αυτά των αντίστοιχων εμπορικών. Ο σχεδιασμός και οι επιλογές του αναλύονται σε ένα ειδικό κεφάλαιο της διατριβής, όπου και φαίνονται και οι τεχνικοί υπολογισμοί που απαιτήθηκαν (Κεφάλαιο 6). Ταυτόχρονα οι ίδιες οι αναλυτικές του ικανότητες επιλέχθηκε να συμμορφώνονται με τις απαιτούμενες από ένα ιδιαίτερα σημαντικό οργανισμό προτυποποίησης όπως η Environmental Protection Agency (EPA) των ΗΠΑ, όπως αναλύεται στο Κεφάλαιο 5. Τέλος, μιας και πρόκειται για ένα κατασκευασμένο όργανο ήταν απαραίτητη μια διαδικασία δοκιμών και πιστοποίησης καλής λειτουργίας (Κεφάλαιο 7).

Ολοκληρώνοντας την εισαγωγή θα πρέπει να αναφερθούν οι **πρωτότυπες εφαρμογές** του συστήματος στη μέτρηση VOCs στην ανθρώπινη εκπονή και των εκπομπών από την αποσύνθεση του ανθρώπινου σώματος. Οι δύο αυτές εφαρμογές ήταν ένα μικρό υποσύνολο της ερευνητικής προσπάθειας του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, πάνω στο θέμα του εντοπισμού εγκλωβισμένων σε ερείπια σεισμών. Τα αποτελέσματα παρουσιάσθηκαν σε δύο εργασίες σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά, ενώ ο σχεδιασμός στο 3<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (2001).



---

---

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Η παρούσα διατριβή εντάσσεται στο πεδίο της Αναλυτικής Χημείας της ανάλυσης περιβαλλοντικού αέρα. Πρόκειται για ένα αντικείμενο με ιδιαίτερη διεθνή προσοχή λόγω της κρισιμότητας του για θέματα ανθρώπινης υγείας και της προστασίας του περιβάλλοντος. Η συνεχιζόμενη αυτή ερευνητική προσπάθεια περιλαμβάνει την βελτίωση των ήδη υπάρχουσών τεχνικών αλλά και την ανάπτυξη νέων τεχνικών. Όπως αναμένεται, οι δύο αυτοί πόλοι, αν και έχουν τον ίδιο σκοπό δηλαδή την παραγωγή ακόμη πιο αποδοτικών και πιο αξιόπιστων μετρήσεων, χρησιμοποιούν διαφορετικές οργανολογικές προσεγγίσεις.

Η βασική οργανολογική κατεύθυνση της παρούσας διατριβής ήταν εξ αρχής, η ευρύτητα διαδεδομένη για δεκαετίες, αέρια χρωματογραφία συνδυασμένη με φασματομετρία μάζας (GC/MS). Πρόκειται για μια τεχνική της ενόργανης ανάλυσης που εκμεταλλεύεται δύο πλεονεκτήματα: α) τη δυνατότητα διαχωρισμού των συστατικών πολύπλοκων δειγμάτων από τον αέριο χρωματογράφο και β) τη δυνατότητα ποιοτικής επιβεβαίωσης των συστατικών αυτών με τη λήψη των «αποτυπωμάτων» τους στο φασματόμετρο μάζας.

Αντικείμενο της διατριβής ήταν η κατασκευή μιας αναλυτικής μεθόδου που θα είναι ικανή να ανιχνεύσει πτητικές οργανικές ενώσεις (*Volatile Organic Compounds - VOCs*) σε πολύ χαμηλά, ίσως και ακραία, όρια ανίχνευσης της τάξης των λίγων ng ή ακόμη και fg ανά L αέρα. Η επιλογή αυτής της μεθόδου ήταν η δειγματοληψία των *VOCs* με προσρόφηση σε συνδυασμό με θερμική εκρόφησή τους σε σύστημα GC/MS. Είναι χαρακτηριστικό ότι η συγκεκριμένη μέθοδος απαντάται εκτενώς στη βιβλιογραφία, λόγω του εμπλουτισμού των *VOCs* του περιβαλλοντικού αέρα, πάνω στη κλίση του προσροφητικού υλικού.

Στόχος της εργασίας ήταν η κατασκευή ενός συστήματος θερμικής εκρόφησης και όχι η απλή χρήση ενός εμπορικά διαθέσιμου μιας και τέτοιου είδους αναλυτικές διατάξεις είναι παρούσες στη διεθνή βιβλιογραφία εδώ και πάνω από μια δεκαετία. Η επιλογή, όμως, της κατασκευής του συστήματος θερμικής εκρόφησης που θα προσαρμοστεί σε υπάρχον σύστημα GC/MS, εξυπηρετεί το σκοπό της δημιουργίας τεχνογνωσίας. Το ίδιο το σύστημα θερμικής εκρόφησης σχεδιάστηκε να μην ανταγωνίζεται με τα εμπορικά διαθέσιμα συστήματα. Παρ' όλα αυτά τα τεχνικά του χαρακτηριστικά ζητήθηκαν να μην υπολείπονται, έστω σημαντικά, από αυτά των

αντίστοιχων εμπορικών. Επιπροσθέτως οι προδιαγραφές σχεδιασμού επιλέχθηκε να συμμορφώνονται με τις απαιτούμενες από ένα ιδιαίτερα σημαντικό οργανισμό προτυποποίησης όπως η Environmental Protection Agency (EPA) των ΗΠΑ.

Με την ολοκλήρωση της κατασκευής του οργάνου εκτελέστηκε μια πλήρης και πρωτότυπη διαδικασία δοκιμών και πιστοποίησης καλής λειτουργίας. Οι δοκιμές και τα κριτήρια επιτυχίας τους, προέκυψαν από τυπικές προδιαγραφές καλής λειτουργίας αναλυτικών οργάνων, όπως η αξιοπιστία μεταφοράς, η αναπαραγωγιμότητα και η γραμμικότητα εισαγωγής των *VOCs* προς το GC/MS, αλλά και από προδιαγραφές συστημάτων θερμικής εκρόφησης που αφορούν τη ποσοτική κατακράτηση τους στη δευτερογενή κρυογενική παγίδα επανεστίασης και τη ποσοτική απομάκρυνση τους από τη παγίδα προσροφητικού υλικού προς το GC/MS.

Με ολοκληρωμένο το σχεδιασμό, τη κατασκευή και τον έλεγχο καλής λειτουργίας του εισαγωγέα θερμικής εκρόφησης προς το GC/MS, οι αναλυτικές του ικανότητες εντάχθηκαν στην ερευνητική προσπάθεια του εντοπισμού εγκλωβισμένων στα ερείπια κτιρίων, στη περίπτωση σεισμού. Αποτέλεσμα ήταν δύο πρωτότυπες εφαρμογές του συστήματος. Η πρώτη αφορούσε την μέτρηση και ποσοτικοποίηση *VOCs* στην εκπνοή υγιών ανθρώπων, σε επίπεδο  $\text{nmol} / \text{L}$ . Στόχος της εφαρμογής ήταν η εύρεση ενός πυρήνα κοινών *VOCs* ανάμεσα στους εθελοντές των αναλύσεων, ο οποίος πυρήνας μπορεί να αποτελέσει το αποτύπωμα της ανθρώπινης παρουσίας.

Η δεύτερη εφαρμογή της διατριβής διερεύνησε το χημικό αποτύπωμα, πάντα σε *VOCs* που εκλύεται από την αποσύνθεση του ανθρώπινου σώματος και ιδιαίτερα πως αυτό το αποτύπωμα διαφοροποιείται από αυτό των υγιών ζώντων ανθρώπων. Πειραματικά και αναλυτικά δεν παρουσιάζει σημαντικές αλλαγές από τη πρώτη εφαρμογή, εκτός του αντικειμένου της δειγματοληψίας, παρ' όλα αυτά κατέδειξε τη παρουσία σημαντικών διαφοροποιήσεων ανάμεσα στις δύο καταστάσεις.

Ανακεφαλαιώνοντας, στη παρούσα διατριβή επιτεύχθηκε ένας ολοκληρωμένος σχεδιασμός ενός εισαγωγέα θερμικής εκρόφησης, που προσαρμόζεται σε σύστημα GC/MS, χρησιμοποιώντας καθαρά ανθρώπινους πόρους του εργαστηρίου Αναλυτικής και Ανόργανης Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, αλλά και εύκολα διαθέσιμα χρωματογραφικά υλικά και απλούς αυτοματισμούς. Παρ' όλα αυτά αποδείχθηκε, από τη διαδικασία αξιολόγησής του ότι, αν και ήταν ένα εσωτερικά κατασκευασμένο όργανο, η απόδοση του δεν υπολείπεται από αυτή των εμπορικά διαθέσιμων οργάνων. Ως αναλυτικό εργαλείο χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή του πάνω σε δύο πρωτότυπες εφαρμογές ανίχνευσης *VOCs*, σε περιβαλλοντικό αέρα και σε

πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, αλλά ταυτόχρονα αποτέλεσε μια από τις τεχνολογικές βάσεις του εργαστηρίου για τα επόμενα χρόνια.

---

---

## ABSTRACT

---

The present Ph.D. Thesis can be grouped under Analytical Chemistry and especially under the field of ambient air analysis. This is a crucial region, with special international attention, due to the relation with environmental matters and human health impact. This ongoing research effort includes the improvement of current and the development of new analytical techniques. As expected, these two different poles, even if they have the same target for producing more efficient and reliable measurements, they use different instrumental approaches.

The basic instrumental direction of this Thesis, is the use of, widespread for decades, Gas Chromatography combined with Mass Spectrometry (GC/MS). This is an analytical technique that takes advantage of a) the separation capability, even for complex mixtures, that takes place at the GC and b) the identification of unknowns or the confirmation of target analytes by the MS stage.

The main objective of this Thesis was the development of an analytical method that is capable of identifying Volatile Organic Compounds (VOCs) at very low, even extreme, detection limits of few ng or fg per L of ambient air. This resulted in the choice of VOC sampling on absorbent material and thermal desorption to a GC/MS system. It is notable that this method is used extensively, as shown in literature, due to the enrichment of ambient air VOCs on the sorbent material bed.

Target of this Thesis was the in-house construction of a thermal desorption system and not the simple purchase and use of a commercially available one, even such systems are readily available for more than a decade. This in-house made system was connected to an existing GC/MS system and its construction served the cause of creating know-how that can be used in the future. The design was not intended to compete with commercial systems. Nevertheless, it was chosen that its specifications would not be, at least significantly, worse than that of commercial systems. Moreover the specifications complied with those requested by the United States Environmental Protection Agency.

Following the construction completion, a thorough and novel set of system tests was done. These tests and the pass /fail criteria, were derived from typical analytical equipment validation procedures, e.g. the reliability of analyte transfer, reproducibility and linearity of VOC injection towards the GC/MS analyzer. Some tests also were

taken out of thermal desorption system specifications such as the percentage of analyte re-focusing on the cryogenic secondary trap and the release during thermal desorption from the sorbent tube.

After having completed the design, the construction and the system tests of the thermal desorption system, its analytical power was used for a research project for detecting entrapped people in building ruins at the instance of an earthquake. The result was two novel applications. The first involved the identification and quantification of VOCs present in the exhaled air of healthy humans, at a concentration threshold of nmol / L. The aim of this application was the mapping of a common VOC core, among the volunteers, that can be used as a fingerprint of human presence.

The second application of this Thesis investigated the VOC chemical fingerprint that is derived from the decomposition of the human body and especially how this is differentiated from this of the alive and healthy humans. Experimentally and analytical it does not show major changes from the first application, except the aspect of VOC sampling. This application showed that the VOC elution profile between the two mentioned states should be considered different, with few exceptions.

In conclusion, this Thesis achieved a complete design of a thermal desorption injection that was connected to a GC/MS analyzer, using human resources of the Lab of Inorganic and Analytical Chemistry of the School of Chemical Engineering of NTUA, and also basic, available chromatographic parts and simple automation devices. Nevertheless, the system evaluation procedure proved that, even it was an in-house made system its performance is not inferior to that of commercial systems. As a tool is has been used for two novel applications of VOC detection in ambient air at very low concentrations and has been the technological know-how base for the Lab for the following years.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΑΕΡΑ – ΟΙ ΝΕΩΤΕΡΕΣ ΤΑΣΕΙΣ

1.1. Εισαγωγή	2
1.2. Σταθερές πηγές	3
1.3. Κινητές πηγές	4
1.4. Μετρήσεις ρυπαντών περιβαλλοντικού αέρα	4
1.4.A. Δειγματοληψία	4
1.4.B. Προγράμματα παρακολούθησης ποιότητας περιβαλλοντικού αέρα	5
1.4.Γ. Φασματοσκοπία, μείωση δεδομένων και χημειομετρική ανάλυση	5
1.4.Δ. Βελτίωση και ανάπτυξη μεθόδων	6
1.4.E. Προσωπική έκθεση – Αέρας εσωτερικών χώρων και μικροπεριβάλλοντος	6
1.4.ΣΤ. Εκπομπές από σκουπίδια και χωματερές	6
1.5. Χημική ανάλυση πεδίου	7
1.5.A. Αέρια χρωματογραφία πεδίου	8
1.5.B. Φασματομετρία μάζας πεδίου	8
1.5.Γ. GC/MS πεδίου	17
1.5.Δ. Αισθητήρες	26

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΑΕΡΑ – ΟΙ ΚΛΑΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Οι κλασικές μέθοδοι δειγματοληψίας και ανάλυσης πτητικών οργανικών ενώσεων	29
2.2. Οι δειγματολήπτες αέρα υπερκείμενης φάσης (Headspace Samplers)	29
2.3. Οι δειγματολήπτες απομάκρυνσης και παγίδευσης (Purge & Trap)	31
2.4. Η ανάλυση VOCs σε αέρα	36
2.4.A. Ανάλυση περιβαλλοντικού αέρα που συλλέγεται σε ειδικά κάνιστρα	37
2.4.B. Ανάλυση περιβαλλοντικού αέρα που συλλέγεται σε παγίδες προσροφητικού υλικού	40
2.5. Οι προτεινόμενες μέθοδοι από την EPA	52

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

3.1. Σκοπός της μεθόδου	57
3.2. Επιλογή αναλυτικής μεθοδολογίας	61
3.2.A. Η Μικροεκχύλιση Στερεάς Κατάστασης	62
3.2.B. Κινητό GC/MS	63
3.3. Δυνατότητες και περιορισμοί επιλεγμένης αναλυτικής μεθόδου	67
3.4. Η επιλογή της κατασκευής του απαιτούμενου εξοπλισμού της θερμικής εκρόφησης	69
3.4.A. Οι εμπορικοί διαθέσιμοι εισαγωγείς θερμικής εκρόφησης	70
3.4.B. Ανακεφαλαίωση τεχνικών προδιαγραφών εμπορικών συστημάτων θερμικής εκρόφησης	76
3.4.Γ. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της κατασκευής του συστήματος θερμικής εκρόφησης	77

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΘΕΩΡΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ – ΔΙΑΘΕΣΙΜΑ ΥΛΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ VOCs**

4.1. Εισαγωγή	79
4.2. Θεωρία προσρόφησης	79
4.2.A. Ισορροπία ρευστού – προσροφητικού υλικού	80
4.2.B. Μορφές ισόθερμων – μαθηματικές συσχετίσεις	82
4.2.Γ. Προσρόφηση σε κλίνη στερεού υλικού	84
4.2.Δ. Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση – καμπύλες έκλυσης	86
4.2.E. Εκρόφηση με χρήση θερμότητας και πίεσης	96
4.3. Η χρήση της προσρόφησης για την παγίδευση πτητικών οργανικών ενώσεων από τον αέρα	98
4.3.A. Οι συνήθεις συνθήκες που επικρατούν κατά τη δειγματοληψία ατμών VOCs σε δείγματα περιβαλλοντικού αέρα	99
4.3.B. Οι πρακτικές και οι απλοί κανόνες στη δειγματοληψία, ανάλυση και προετοιμασία των παγίδων προσροφητικού υλικού	104
4.4. Προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε δειγματοληψία VOC	114

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ – ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ & ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

5.1. Εισαγωγή	121
5.2. Βαθμονόμηση	121
5.2.A. Προσθήκη προτύπων σε υγρή μορφή	122
5.2.B. Πρότυπα αέριας φάσης	123
5.2.Γ. Η ποσοτικοποίηση με τη χρήση εσωτερικού προτύπου	128
5.3. Επιβεβαίωση και διασφάλιση αποτελεσμάτων	133
5.3.A. Η χρήση των σωλήνων αναφοράς πεδίου (field blanks) και εργαστηρίου (laboratory blanks)	133
5.3.B. Διασφάλιση ποιότητας αναλυτικού αποτελέσματος – κριτήρια	135

### *ΣΧΕΔΙΑΣΤΙΚΟ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ*

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Ο ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ Η ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ**

6.1. Εισαγωγή	140
6.2. Αρχικές σχεδιαστικές επιλογές	140
6.2.A. Οι βασικές προδιαγραφές ενός συστήματος, όπως ορίζονται από τη βιβλιογραφία	140
6.2.B. Αρχικές σχεδιαστικές επιλογές	143
6.3. Σχεδιασμός μέρους θερμικής εκρόφησης (Thermal Desorption Block)	147
6.3.A. Επιλογή υλικών	149
6.3.B. Σχεδιασμός πνευματικών	149
6.3.Γ. Μηχανολογικά σχέδια	150
6.4. Σχεδιασμός μέρους ψυχρής παγίδευσης (Cryo Trap Block)	152
6.4.A. Σχεδιασμός είδους ψύξης	153
6.4.B. Επιλογή είδους θέρμανσης	154
6.4.Γ. Επιλογή υλικών – μελέτη διαστασιολόγησης και είδους τριχοειδούς ψυχρής παγίδευσης	156
6.4.Δ. Μηχανολογικά σχέδια	163

6.5. Σχεδιασμός μέρους σύνδεσης με αέριο χρωματογράφο (Connection Block)	164
6.5.A. Επιλογή υλικών	166
6.5.B. Σχεδιασμός πνευματικών	166
6.5.Γ. Μηχανολογικά σχέδια	167
6.6. Παρουσίαση ολοκληρωμένων σχεδίων	168
6.7. Ηλεκτρονικά – αυτόματη ρύθμιση – λογισμικό λειτουργίας	170
6.7.A. Ηλεκτρονικά	170
6.7.B. Αυτόματη ρύθμιση – λογισμικό	172

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΟΙ ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ**

7.1. Οι δοκιμές και η πιστοποίηση καλής λειτουργίας	177
7.1.A. Έλεγχοι συστήματος με λειτουργία ως τυπικός εισαγωγέας αέριας χρωματογραφίας	178
7.1.B. Επίτευξη ικανότητας ανίχνευσης ποσοτήτων συμβατών με τη μέθοδο TO-17 της EPA	180
7.1.Γ. Γραμμικότητα και αναπαραγωγιμότητα του συστήματος με λειτουργία ως χρωματογραφικός εισαγωγέας	181
7.1.Δ. Έλεγχοι της απόδοσης της ψυχρής παγίδας και υπολογισμός της χωρητικότητας της σε παγιδευμένη ουσία	183
7.1.E. Έλεγχος της απομάκρυνσης ουσιών από τη προσροφητική παγίδα	189
7.2. Οι μετρήσεις εκπνεόμενου αέρα	191
7.2.A. Δειγματοληψία	191
7.2.B. Συνθήκες ανάλυσης	191
7.2.Γ. Μέθοδος ποσοτικοποίησης	192
7.2.Δ. Αποτελέσματα	193
7.3. Οι μετρήσεις εκπομπών από την αποσύνθεση του ανθρώπινου σώματος	194
7.3.A. Πειραματικές παράμετροι	194
7.3.B. Αποτελέσματα	194

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΕΠΙΛΟΓΟΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

8.1. Το σύστημα θερμικής εκρόφησης από την αναλυτική του πλευρά – Αξιολόγηση	195
8.2. Λειτουργικές βελτιώσεις σε πιθανή επόμενη μελλοντική έκδοση	198
8.2.A. Βελτιώσεις Thermal Desorption Block	198
8.2.B. Βελτιώσεις Cryo Trap Block	199
8.2.Γ. Βελτιώσεις πνευματικών ρυθμιστών	200
8.3. Τεχνικά χαρακτηριστικά ενός μελλοντικού οργάνου θερμικής εκρόφησης που θα μπορεί να μεταφερθεί στο πεδίο	201
8.4. Συμπεράσματα	209



ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ  
ΜΕΡΟΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

---

---

### ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ

### ΑΕΡΑ – ΟΙ ΝΕΩΤΕΡΕΣ ΤΑΣΕΙΣ

---

Στο κεφάλαιο αυτό της διδακτορικής διατριβής αναφέρονται οι νεώτερες τάσεις της αναλυτικής χημείας που αφορούν στις αναλύσεις αέρα και ειδικότερα των ρυπαντών του, δηλαδή των ανεπιθύμητων ουσιών που δεν ανήκουν στην τυπική του σύσταση. Πρόκειται για την ανασκόπηση των σημείων αιχμής των ερευνητικών προσπαθειών, μέσα στις οποίες εντάσσεται η παρούσα διατριβή.

#### 1.1. Εισαγωγή

Αν εξαιρεθούν οι υδρατμοί, που το ποσοστό τους σε κάθε μέρος είναι και διαφορετικό τα συστατικά του αέρα είναι σχετικά σταθερά σε ποσότητα. Ο ξηρός αέρας αποτελείται από 78% άζωτο, 21 % οξυγόνο, 0,95% ευγενή αέρια (ήλιο, αργό, νέο, κρυπτό, ξένο, ραδόνιο) και 0,04% CO<sub>2</sub> περίπου. Ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει επίσης ίχνη υδρογόνου και όζοντος καθώς και σκόνη και μικρόβια. Εκτός από αυτά στον αέρα βρίσκονται και ελάχιστες ποσότητες υδρόθειου, διοξειδίου του θείου και αμμωνίας. Από εκεί και πέρα υπάρχει μια ομάδα ρυπαντών από ουσίες που είναι τοξικές και επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται οργανικές και ανόργανες ουσίες, ανόργανα μέταλλα ή ιόντα με βεβαιωμένη τοξικότητα, καρκινογενετικές και με μεταλλακτική ικανότητα. Οποιοδήποτε μέλος αυτής της ομάδας είναι ουσία στόχος των αναλυτικών μεθόδων, ειδικά αν ληφθεί υπ' και συγκεντρώσεις της τάξης των ppm ή ppb μπορούν να έχουν και τις παραπάνω επιπτώσεις στον άνθρωπο. Είναι γεγονός ότι η ανάλυση του αέρα έχει να επιδείξει σημαντική πρόοδο μέχρι το έτος ολοκλήρωσης της παρούσας εργασίας, ιδιαίτερα σε θέματα οργανολογίας, αλλά οι γενικότερες κατευθύνσεις όπου εστιάζεται η διεθνής έρευνα παραμένουν σε γενικές γραμμές οι ίδιες.

Η παρουσίαση των εφαρμογών αναλύσεων αέρα και οι νεώτερες τάσεις εστιάζεται ιδιαίτερα στις τεχνικές περιβαλλοντικού αέρα αλλά και στον ταχύτατα αναπτυσσόμενο τομέα της αναλυτικής χημείας πεδίου. Ο όρος περιβαλλοντικός αέρας

αναφέρεται γενικά σε οποιοδήποτε μη περιορισμένο μέρος της ατμόσφαιρας. Συνεπώς οι εκδοχές επιμόλυνσής του από κινητές και σταθερές πηγές είναι δεκάδες. Μια χαρακτηριστική αναφορά καταγραφής της βιβλιογραφίας είναι αυτή του έτους 1997 [1], το οποίο έτος συμπίπτει με αυτό της εκκίνησης της ενασχόλησης του συγγραφέα με το γνωστικό αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής, τότε στα πλαίσια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

## 1.2. Σταθερές πηγές

Οι σταθερές πηγές των αέριων ρυπαντών περιλαμβάνουν τις βιομηχανικές αλλά και τις φυσικές πηγές. Ανάμεσα στις εφαρμογές που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία είναι οι μετρήσεις από (α) βιομηχανικές εκπομπές και διαφυγόντα αέρια, (β) καυστήρες, καπνοδόχους και υπολείμματα καύσεων, (γ) πυρηνικούς σταθμούς και (δ) φυσικές πηγές.

Σε ότι αφορά τις ομάδες ουσιών που είναι οι προς ανάλυση ουσίες για τις παραπάνω αναλύσεις, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons – PAH) και λόγω της υψηλής τοξικότητας τους αλλά και λόγω του γεγονότος ότι απαντώνται στις περισσότερες από τις περιπτώσεις αναλύσεων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Άλλη μια ομάδα οργανικών ενώσεων που παρουσιάζει μεγάλη συχνότητα εμφάνισης στις αναλύσεις αέρα σταθερών πηγών είναι οι πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds – VOCs).

Πτητικές οργανικές ενώσεις ορίζονται ως οι οργανικές ενώσεις που σε συνήθεις συνθήκες ( $T = 25^{\circ}\text{C}$  και  $P = 1 \text{ atm}$ ), παρουσιάζουν τάση ατμών μεγαλύτερη από 0,1 mmHg (ή 0,0133 kPa), όταν αυτές οι ουσίες βρίσκονται στην αέρια φάση. Συνεπώς, μέσα στις πτητικές οργανικές ενώσεις μπορούν να καταταχθούν όλες οι αέριες οργανικές ενώσεις, π.χ. μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, αλλά και οι ενώσεις που σε συνήθεις συνθήκες είναι υγρές, αλλά έχουν αρκετή πτητικότητα για να ξεπεράσουν το παραπάνω όριο της τάσης ατμών (π.χ. βενζόλιο και τολουόλιο). Οι ουσίες με μικρότερη πτητικότητα είναι γνωστές και σαν ημιπτητικές ενώσεις (Semi-VOCs ή SVOCs) και μπορούν να είναι παρούσες στην ατμόσφαιρα σαν ατμός, αλλά συνδέονται συνήθως με αερολύματα, είτε σε κόκκους σκόνης είτε σε σταγονίδια [2].

Είναι εύκολα αντιληπτό ότι η ομάδα των πτητικών οργανικών ενώσεων συμπεριλαμβάνει ένα τεράστιο αριθμό ουσιών, με διαφορετικές χημικές δομές, σε ένα ευρύ φάσμα μοριακών βαρών και ιδιοτήτων. Μέσα στις πτητικές οργανικές ενώσεις συμπεριλαμβάνονται τοξικές και καρκινογόνες ουσίες που προέρχονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα μέχρι και ουσίες που εκπέμπονται από τον ίδιο τον άνθρωπο αλλά και άλλες φυσικές πηγές. Για παράδειγμα τα δένδρα παράγουν ισοπρένιο και τερπένια όπως το α- και β- πινένιο και το 3-καρένιο, ενώ ισοπρένιο και ακετόνη βρίσκονται στην ανθρώπινη εκπνοή [1].

Τέλος, οι εκπομπές από πυρηνικούς σταθμούς αφορούν μόρια τα οποία δεν έχουν επικαλύψεις με τις άλλες κατηγορίες μιας και είναι ραδιενεργά ισότοπα, από τα πιο απλά όπως ο  $^{14}\text{C}$  και το  $^3\text{H}$ , ως τα βαρύτερα  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{242,244}\text{Cm}$  και  $^{239,240}\text{Pu}$ .

### 1.3. Κινητές πηγές

Οι εκπομπές από οχήματα με μηχανές εσωτερικής καύσης βενζίνης και πετρελαίου έχουν αποτελέσει το κέντρο των μελετών για τρεις δεκαετίες. Πρόσφατα, έχουν εξεταστεί επίσης και εκπομπές από μηχανές αεροσκαφών με την χρήση φασματομετρικών μεθόδων σε πραγματικό χρόνο αλλά και επιτόπου αναλύσεις. Οι ουσίες-στόχοι είναι είτε μόνιμα αέρια ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ ), είτε πτητικές οργανικές ενώσεις αλλά και σωματίδια.

### 1.4. Μετρήσεις ρυπαντών περιβαλλοντικού αέρα

#### 1.4.A. Δειγματοληψία

Η συλλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων αέρα για εργαστηριακή ανάλυση παραμένει το πιο δύσκολο μέρος της ανάλυσης περιβαλλοντικού αέρα. Στη βιβλιογραφία εξετάζονται μέθοδοι συλλογής δείγματος με κρυογενική συγκέντρωση, συγκέντρωση σε στερεό προσροφητικό υλικό για αναλύσεις πτητικών και ημιπτητικών οργανικών ενώσεων, ενώ εξετάζεται ο σχηματισμός και η αναγνώριση ενώσεων «τεχνουργημάτων» - artifacts. Ο όρος αυτός χρησιμοποιείται για να εκφράζει τις ενώσεις που δεν υπάρχουν στο δείγμα από το οποίο γίνεται η δειγματοληψία, αλλά δημιουργούνται λόγω αυθόρμητων αντιδράσεων των συστατικών του δείγματος μέσα

στον φορέα δειγματοληψίας. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι οι ενώσεις που παράγονται από την αντίδραση πτητικών οργανικών ενώσεων με το όζον της ατμόσφαιρας. Επίσης σημαντικό μερίδιο της έρευνας αφιερώνεται στη δειγματοληψία VOCs πραγματικού χρόνου (real-time) και στη σύγχρονη με κάποια διαδικασία ανάλυση (on-line), αλλά και στις διάφορες μεθόδους δειγματοληψίας για αναλύσεις SVOCs. Επίσης, αξιοσημείωτες είναι οι ερευνητικές προσπάθειες για την εφαρμογή ηλεκτροστατικών φίλτρων για την δειγματοληψία SVOCs και ειδικά των PAH [1].

#### **1.4.B. Προγράμματα παρακολούθησης ποιότητας περιβαλλοντικού αέρα**

Έχουν εμφανιστεί αρκετές δημοσιεύσεις όπου οι οργανικές ενώσεις που φέρει ο περιβαλλοντικός αέρας μετρούνται σε αστικές και αγροτικές περιοχές, σε υπόγεια ορυχεία, ακόμη και σε εγκαταστάσεις εκτόξευσης πυραύλων. Όπως είναι αναμενόμενο οι προς ανάλυση ουσίες καλύπτουν σχεδόν όλο το φάσμα των ουσιών που απαντώνται στον περιβαλλοντικό αέρα, ειδικότερα στις περιοχές που αναφέρθηκαν πιο πάνω [1].

#### **1.4.Γ. Φασματοσκοπία, μείωση δεδομένων και χημειομετρική ανάλυση**

Απαντώνται δημοσιεύσεις σε τεχνολογικές βελτιώσεις στις φασματοσκοπικές μετρήσεις στις περιοχές των UV και IR που επιτρέπουν τις μετρήσεις πεδίου σε σκληρές βιομηχανικές συνθήκες με μικρό και φορητό εξοπλισμό. Χρησιμοποιώντας επίσης την συνεχώς αυξανόμενη υπολογιστική δύναμη των προσωπικών υπολογιστών (ειδικότερα τα τελευταία έτη, όπου η υπολογιστική ισχύς των εμπορικά διαθέσιμων επεξεργαστών έχει πολλαπλασιασθεί παραπάνω από 10 φορές - 300 MHz με 3,3 GHz), η δυνατότητα της επεξεργασίας σήματος πραγματικού χρόνου έχει χρησιμοποιηθεί για να υλοποιηθεί πολύπλοκες αρχές μετρήσεων ώστε να αφαιρεθούν οι παρεμβολές υποβάθρου της μέτρησης (background) με αρκετά αποδοτικό τρόπο.

Υπάρχουν αρκετά παραδείγματα, επίσης, πάνω στην χρήση τεχνικών μείωσης όγκου δεδομένων και χημειομετρίας ώστε να λαμβάνεται υψηλής ποιότητας χημική πληροφορία από το σύνολο των δεδομένων. Η χημειομετρία είναι μια ταχύτατα αναπτυσσόμενη περιοχή της αναλυτικής χημείας με εξαιρετικά αποτελέσματα και σε μετρήσεις από οπτικές μεθόδους (IR, UV, FTIR), σε μετρήσεις από GC/MS με μη

καλό διαχωρισμό των χρωματογραφικών κορυφών, αλλά και πάνω στην στατιστική εξαγωγή συμπερασμάτων από πολύ μεγάλο αριθμό μετρήσεων ενός αριθμού παραμέτρων (π.χ. ατμοσφαιρική ρύπανση) [1].

#### **1.4.Δ. Βελτίωση και ανάπτυξη μεθόδων**

Στη βιβλιογραφία παρουσιάζονται προσπάθειες για τη βελτίωση της προετοιμασίας δείγματος ή/ και των οργανολογικών τεχνικών για να επιλυθούν υπάρχοντα αναλυτικά προβλήματα και αυτές οι προσπάθειες ενισχύονται με την παρουσίαση μετρήσεων πραγματικών δειγμάτων. Εκτός αυτών, εμφανίζονται δημοσιεύσεις όπου καινοφανείς αναλυτικές τεχνικές χρησιμοποιούνται για την βελτίωση της ευαισθησίας, της αποδοτικότητας των χειρισμών και πάνω από όλα την ποιότητα των αναλυτικών αποτελεσμάτων, ακόμη και χωρίς τις πραγματικές εφαρμογές [1].

#### **1.4.Ε. Προσωπική έκθεση – Αέρας εσωτερικών χώρων και μικροπεριβάλλοντος**

Οι μελέτες αυτές περιλαμβάνουν την ανάπτυξη μεθόδων για δειγματοληψία και ανάλυση οργανικών και ανόργανων ρυπαντών σε αέρα εσωτερικού χώρου ή μικροπεριβάλλοντος. Σκοπός τους είναι ο εντοπισμός της ανθρώπινης προσωπικής έκθεσης σε χημικά είδη και συνεπώς θα αφορά την δειγματοληψία από σπίτια και άλλους εσωτερικούς χώρους (π.χ. εργασία) και μικροπεριβάλλοντα όπως αυτοκίνητα, μέσα μαζικής μεταφοράς, εστιατόρια και εμπορικά κέντρα [1].

#### **1.4.ΣΤ. Εκπομπές από σκουπίδια και χωματερές**

Χαρακτηριστικός αντιπρόσωπος των μεθόδων για την ανάλυση ουσιών που προέρχονται από χωματερές είναι ένα αυτοματοποιημένο σύστημα θερμικής εκρόφησης GC/MS για την ανάλυση 125 VOCs. Εκτός των VOCs οι προς ανάλυση ουσίες τέτοιων μεθόδων συμπεριλαμβάνουν και τα βαρέα μέταλλα, πάντα στην αέρια φάση [1].

## 1.5. Χημική ανάλυση πεδίου

Η χημική ανάλυση πεδίου είναι μια γρήγορα αναπτυσσόμενη περιοχή της χημικής ανάλυσης στην οποία η αναλυτική μέτρηση γίνεται πλήρως στην τοποθεσία που βρίσκεται το προς ανάλυση δείγμα. Με τον «παραδοσιακό» τρόπο η ανάλυση διεκπεραιώνεται με την συλλογή του δείγματος από μια απομακρυσμένη τοποθεσία, την μεταφορά του δείγματος στο αναλυτικό εργαστήριο, το οποίο μπορεί πολλές φορές να είναι σε απόσταση ημερών από την τοποθεσία του δείγματος, και τέλος με την αποθήκευση του δείγματος μέχρι το εργαστήριο να ολοκληρώσει την ανάλυσή του.

Είναι ξεκάθαρο ότι το πρωταρχικό πρόβλημα, που σχετίζεται με κλασική αναλυτική ακολουθία της δειγματοληψίας, μεταφοράς, αποθήκευσης και ανάλυσης, είναι ότι είναι χρονοβόρα. Πολλές φορές χρειάζονται μέρες ή ακόμη και εβδομάδες πριν οι πληροφορίες για το είδος και την ποσότητα των ουσιών που υπάρχουν σε μια τοποθεσία να γίνουν γνωστές. Αυτή η καθυστέρηση στην διαθεσιμότητα των αποτελεσμάτων καθυστερεί σημαντικά την λήψη αποφάσεων για την καταλληλότητα της τοποθεσίας ή τη συμμόρφωση των φορέων της με συγκεκριμένους κανονισμούς. Είναι χαρακτηριστικό ότι μερικές αποφάσεις, όπως αυτές που αφορούν την ανθρώπινη ασφάλεια ή την ποιότητα ενός προϊόντος είναι επιθυμητό να γίνονται άμεσα.

Πρόσθετα στην εξοικονόμηση χρόνου, η χημική ανάλυση πεδίου μπορεί να μειώσει σημαντικά το κόστος των αναλύσεων, αφαιρώντας από την αναλυτική διαδικασία τα βήματα της μεταφοράς και αποθήκευσης. Εκτός αυτού, η άμεση αναλυτική πληροφορία μπορεί να προσφέρει αποφάσεις πραγματικού χρόνου, όπως αυτές που αφορούν την περιβαλλοντική επανόρθωση της τοποθεσίας ή τον χαρακτηρισμό της, οι οποίες αποφάσεις μειώνουν το κόστος της ανάλυσης από μόνες τους. Για παράδειγμα, η αναλυτική πληροφορία πάνω στο επίπεδο της επιτυχίας μιας μεθόδου καθαρισμού ενός πεδίου, μπορεί να αποκλείσει την ανάγκη επαναφοράς του προσωπικού και του εξοπλισμού καθαρισμού στην τοποθεσία για να ολοκληρωθεί ο καθαρισμός, **μετά** την λήψη των δειγμάτων από το πεδίο και την χρονοβόρα ανάλυση, σύμφωνα με την «κλασική» πρακτική. Στην περίπτωση επίσης του χαρακτηρισμού μιας τοποθεσίας, αυτή μπορεί να χαρτογραφηθεί χημικά σε ότι αφορά την συγκέντρωση των ουσιών, σε πραγματικό χρόνο, μειώνοντας τον αριθμό των δειγμάτων που χρειάζονται για να χαρακτηριστεί πλήρως το πεδίο [3].

Τα πλεονεκτήματα των αναλυτικών τεχνικών πεδίου του μειωμένου κόστους και της δυναμικής αποφάσεων πραγματικού χρόνου, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη

μεγάλου αριθμού ανάλογων μεθόδων, ο οποίος εμφανίζει συνεχώς αυξανόμενους ρυθμούς τα τελευταία χρόνια. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [3], τα όργανα πάγκου παρουσιάζουν πιο ακριβείς αναλύσεις από τις περισσότερες οργανολογίες πεδίου. Σήμερα, με την εμφάνιση όλο και πιο εξελιγμένων μορφών οργάνων που είναι ικανά να κάνουν αναλύσεις πεδίου, η παραπάνω γενίκευση θα μπορούσε να αρχίζει να αμφισβητείται. Επιπλέον, ανεξάρτητα από το γεγονός ότι οι τεχνικές πεδίου μπορούν να μειώσουν το κόστος της ανάλυσης, οι μετατροπές που πρέπει να γίνουν ώστε το αναλυτικό όργανο να μπορεί να φθάσει στο πεδίο και να μετρήσει αξιόπιστα μπορούν να αυξήσουν σημαντικό το αρχικό κόστος αγοράς ή κατασκευής, σε σύγκριση με ένα όργανο πάγκου.

### **1.5.A. Αέρια χρωματογραφία πεδίου**

Η ανάγκη για παραγωγή αναλυτικών δεδομένων σε πραγματικό χρόνο, κατευθύνει το πεδίο της οργανολογίας της αέριας χρωματογραφίας προς μεταφερόμενη, ταχύτερη και πιο οικονομική οργανολογία. Η τάση της βιβλιογραφίας δείχνει επίσης ότι οι αεριοχρωματογραφικές μέθοδοι τείνουν να προσδιορίζουν συγκεκριμένες ουσίες ενδιαφέροντος (target analysis) και όχι ένα ευρύ φάσμα ουσιών, προσαρμοζόμενες πάντα στις αναλυτικές ανάγκες και πάντα επί τόπου στο ίδιο το πεδίο. Σε ότι αφορά τις νέες τεχνολογίες που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία μερικά παραδείγματα είναι η θέρμανση στηλών ωμικής αντίστασης με την επικάλυψη των στηλών με μέταλλο και διαβίβαση ρεύματος, η ανάπτυξη νέων συστημάτων εισαγωγής για χρωματογραφία υψηλής ταχύτητας και η ανάπτυξη ανεξάρτητων υπομονάδων (modules) εισαγωγέων θερμικής εκρόφησης με ή χωρίς ψυχρή παγίδευση. Τα νέα όργανα αέριας χρωματογραφίας πεδίου εμφανίζουν μικρό όγκο με την χρήση μικροεπεξεργασμένων μερών, ενώ ο χειρισμός τους γίνεται με ειδικούς μικροεπεξεργαστές οι οποίοι αντικαθιστούν ογκώδη ηλεκτρικά κυκλώματα που απαντώνται στα όργανα πάγκου [1].

### **1.5.B. Φασματομετρία μάζας πεδίου**

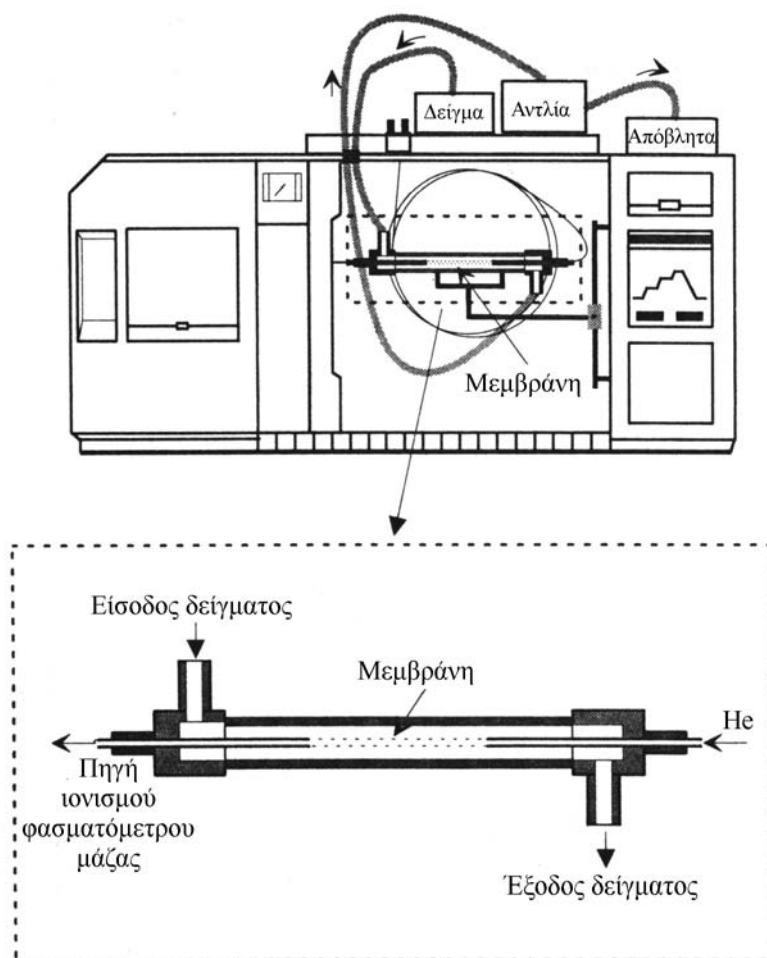
Από την πλευρά των εφαρμογών επί τόπου, που χρησιμοποιούν φασματομετρία μάζας, στη βιβλιογραφία εμφανίζονται νέες εργασίες που έχουν αντικείμενο την κατασκευή νέων μεθόδων εισαγωγής στο κινητό φασματόμετρο μάζας, από τις οποίες



οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες είναι η τεχνική εισαγωγής μεμβράνης (Membrane Introduction Mass Spectrometry – MIMS) και η μικρό-εκχύλιση στερεάς κατάστασης (Solid Phase Microextraction – SPME).

#### **1.5.B.1. Φασματομετρία μάζας εισαγωγής μεμβράνης**

Μια τυπική μέθοδος MIMS είναι και απλή σαν σύλληψη αλλά και σε ότι αφορά τον απαιτούμενο εξοπλισμό. Το δείγμα (οι προς ανάλυση ουσίες και ο φορέας τους, ο οποίος μπορεί να είναι ακόμη και σε υγρή κατάσταση) διαβιβάζεται από τη μια πλευρά μιας μεμβράνης, όπως για παράδειγμα ένα φιλμ πυριτιούχου πολυμερούς το οποίο είναι μη-περατό από τον περιβαλλοντικό αέρα (ή το υγρό – συνήθως νερό) αλλά περατό από τις οργανικές ενώσεις. Αυτές οι ουσίες διαχέονται εκλεκτικά διαμέσου της μεμβράνης και περνούν στο σύστημα του κενού του φασματόμετρου μάζας πάντα σε ένα ρεύμα φέροντος αερίου, όπου ιονίζονται και ανιχνεύονται. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η απευθείας μεταφορά των οργανικών ενώσεων στο σύστημα ανάλυσης με ελάχιστη χρονική καθυστέρηση και συνεπώς ο συγκεκριμένος τρόπος εισαγωγής μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε επιτόπου αναλύσεις ή σύγχρονες με διαδικασίες αναλύσεις. Τα παραπάνω ισχύουν υπό την προϋπόθεση ότι το φασματόμετρο μάζας είναι ικανό να μεταφερθεί στο πεδίο. Εκτός αυτών, πρόκειται για μια τεχνική η οποία δεν απαιτεί καμία επεξεργασία του δείγματος, είτε γίνονται αναλύσεις περιβαλλοντικού αέρα είτε νερού [4].



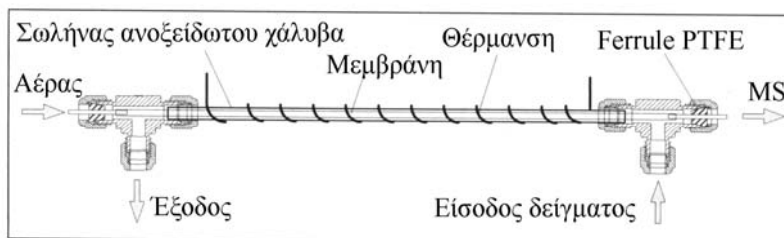
Εικόνα 1.1: Τυπική εφαρμογή της εισαγωγής μεμβράνης σε μέτρηση πτητικών οργανικών ενώσεων υγρού δείγματος από φασματόμετρο μάζας «πάγκου» [6].

Οι ερευνητές που έχουν εφαρμόσει αυτή την τεχνική αναφέρουν στις δημοσιεύσεις τους, ότι η ταυτόχρονη (on-line) παρακολούθηση οργανικών ουσιών, στο πεδίο, με χρήση εισαγωγέα μεμβράνης, ειδικά σε υγρή φάση, μπορεί να έχει όρια ανίχνευσης των μερικών ppt [5],[6]. Τα όρια ανίχνευσης θα μπορούσαν να φθάσουν ακόμη και στο επίπεδο κάτω του ppt αν οι αναλυτικές συνθήκες είναι ευνοϊκές όπως γίνεται με τη χρήση φασματόμετρου μάζας με μεγάλη ευαισθησία όπως τα ion-trap [4]. Στην περίπτωση που απαιτείται επιτόπου ανάλυση οργανικών ουσιών τότε στην χαρακτηριστική περίπτωση της ανάλυσης υδατικού φορέα η ευαισθησία των συστημάτων MIMS πέφτει στο επίπεδο άνω του 1 ppb, όχι λόγω της λειτουργίας του ίδιου του εισαγωγέα αλλά των προδιαγραφών των φασματόμετρων μάζας που μπορούν να μεταφερθούν στο πεδίο [7].

Το γεγονός ότι η διάχυση των αναλυόμενων ουσιών διαμέσου της μεμβράνης προς το ίδιο το φασματόμετρο μάζας παράγει ένα άμεσο αποτέλεσμα, έχει οδηγήσει τις

κατασκευάστριες εταιρείες και τους ερευνητές που ασχολούνται με αυτή την τεχνική, να την χρησιμοποιήσουν για να φτιαχτούν ανεξάρτητες υπομονάδες που πρακτικά «μυρίζουν» τον περιβαλλοντικό αέρα για ορισμένα χημικά είδη (sniffing modules), σε συνθήκες πραγματικού ή σχεδόν πραγματικού χρόνου [8]. Η μέτρηση σε συνθήκες πραγματικού χρόνου μπορεί να μην είναι πάντα εφικτή επειδή το κύριο στάδιο της διεργασίας είναι η διάχυση των ουσιών μέσα στην μεμβράνη, ειδικότερα για ενώσεις με μεγάλο μοριακό βάρος [9]. Πιο συγκεκριμένα, η μεταφορά των οργανικών ενώσεων διαμέσου της μεμβράνης διέρχεται από τις εξής διαδικασίες: την απορρόφηση στη μεμβράνη, την διάχυση διαμέσου της μεμβράνης και την εξάτμιση από την επιφάνεια της μεμβράνης στο κενό του φασματόμετρου μάζας. Οποιαδήποτε από αυτές τις διαδικασίες μπορεί να είναι κινητικά το κύριο στάδιο της συνολικής, δηλαδή της ανίχνευσης των οργανικών ουσιών από το φασματόμετρο μάζας. Κάθε στάδιο εξαρτάται από τις μοριακές ιδιότητες των αναλυόμενων ουσιών αλλά και από το υλικό της μεμβράνης. Επιπροσθέτως, η θερμοκρασία της μεμβράνης μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στον συνολικό ρυθμό μεταφοράς. Η χρήση του σωστού υλικού της μεμβράνης μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλη αύξηση στο μοριακό κλάσμα της αναλυόμενης ουσίας, σε σχέση με το μοριακό κλάσμα της ουσίας φορέα (αέρας και νερό) που περνά διαμέσου της μεμβράνης. Για παράδειγμα, οι αναλύσεις υδατικών διαλυμάτων απαιτούν υλικό μεμβράνης ένα υδρόφοβο πολυμερές, το οποίο δεν επιτρέπει την μεταφορά του νερού. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται τυπικά είναι οργανικά πολυμερή, όπως το πολυαιθυλένιο και τεφλόν για παρακολούθηση αέρα, και πυριτιούχα πολυμερή για οργανικές ουσίες σε υδατικά διαλύματα αλλά και στον αέρα [10].

Επίσης, έχουν αναφερθεί και φαινόμενα «χημικής μνήμης» της μεμβράνης όπου ανιχνεύονται από το φασματόμετρο μάζας ουσίες, οι οποίες έχουν καταναμειθεί στη μεμβράνη από προηγούμενες μετρήσεις και εκροφούνται αργά και μέσα στο χρονικό διάστημα της επόμενης ανάλυσης. Για τα προβλήματα αυτά της τεχνικής έχουν κατασκευασθεί θερμοστατούμενες διασυνδέσεις δείγματος-φασματόμετρου μάζας με μεμβράνη για επιτάχυνση του φαινομένου της διάχυσης, ενώ κατάλληλα κύκλα εναλλαγής ροών μπορεί να εξαλείψουν τα φαινόμενα μνήμης [9].



Εικόνα 1.2: Θερμοστατούμενη διασύνδεση μεμβράνης φασματόμετρου μάζας με δείγμα αέρα ή νερού για την επιτάχυνση της διάχυσης και εξάλειψη των φαινομένων μνήμης [9].

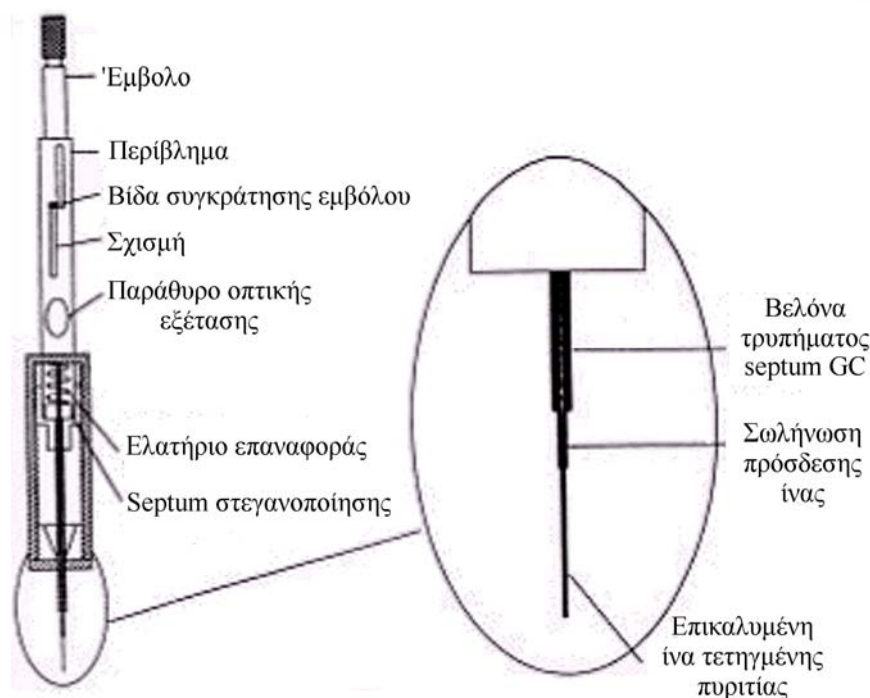
Το ουσιαστικότερο πρόβλημα που σχετίζεται με την εισαγωγή πτητικών οργανικών ενώσεων σε φασματόμετρο μάζας με την χρήση μεμβράνης είναι ότι, όπως φαίνεται στη διεθνή βιβλιογραφία, σχεδόν ποτέ δεν συνδυάζεται με βήμα αέριας χρωματογραφίας. Οι προς ανάλυση ουσίες μεταφέρονται άμεσα στην πηγή ιοντισμού του φασματόμετρου και δίνουν απόκριση ταυτόχρονα χωρίς την υποβοήθηση διαχωρισμού, έστω και μη αποδοτικού. Η ποιοτική αναγνώριση των ουσιών γίνεται με την βοήθεια εντοπισμού χαρακτηριστικών ιόντων (πολύ συχνά αναφέρεται η δοκιμή τέτοιων εισαγωγέων με τολουόλιο το οποίο δίνει την χαρακτηριστική μάζα 91). Συνεπώς, σαν τεχνολογία δεν είναι η καταλληλότερη για την περίπτωση μετρήσεων πολύπλοκων αερίων μιγμάτων, ειδικά αν αναμένονται ουσίες-στόχοι με παρόμοια χημική δομή και συνεπώς με φάσματα μάζας που ομοιάζουν.

### 1.5.B.2 Μικροεκχύλιση στερεάς κατάστασης

Η SPME είναι μια άμεση διαδικασία εκχύλισης, χωρίς διαλύτη, στην οποία οι προς ανάλυση ουσίες βρίσκονται σε αέριο ή υγρό φορέα και προσροφούνται πάνω σε μια ίνα τετηγμένης πυριτίας (fused silica), στην οποία είναι συνδεδεμένη μια στατική προσροφητική φάση. Στη συνέχεια οι ουσίες αυτές εκροφούνται θερμικά όταν η ίνα εισέλθει στον θερμαινόμενο εισαγωγέα ενός αερίου χρωματογράφου [3]. Σαν τεχνική αναπτύχθηκε αρχικά για την δειγματοληψία και ανάλυση πτητικών και ημι-πτητικών οργανικών ενώσεων σε υδατικούς φορείς. Η ανάπτυξη της είναι ταχύτατη τα τελευταία χρόνια λόγω της δυναμικής της να ξεπεράσει όλα τα προβλήματα που παρουσίαζαν οι «συμβατικές» μέθοδοι εκχύλισης οργανικών ουσιών από υδατικούς φορείς: δυναμική και στατική headspace ανάλυση (στην διεθνή βιβλιογραφία η δυναμική headspace ανάλυση αναφέρεται συχνά ως purge and trap), η υγρή-υγρή εκχύλιση και η υγρή-στερεή εκχύλιση (Solid Phase Extraction – SPE). Η SPME πλεονεκτεί απέναντι στην

υγρή-υγρή εκχύλιση γιατί εξαλείφει τους διαλύτες από την διαδικασία εκχύλισης και δεν απαιτεί ογκώδη γυάλινα σκεύη. Επίσης, η SPME δεν έχει τον κίνδυνο της έκλουσης ουσιών από την στήλη μεθόδων στερεής εκχύλισης (SPE), της έμφραξης και της «καναλοποίησης» (ο όρος επεξηγείται στο Κεφάλαιο 4 – Θεωρία Προσρόφησης) των στηλών SPE. Ενώ οι τύποι εκχύλισης με διαλύτη (στερεής και υγρής κατάστασης) βασίζονται στην εξαντλητική απομάκρυνση των αναλυόμενων από το δείγμα του νερού, η SPME είναι μια διαδικασία ισορροπίας που βασίζεται στη κατανομή των ουσιών ανάμεσα στο νερό και μια πολυμερική φάση που εκχυλίζει. Η SPME συνεπώς επιτρέπει την εκχύλιση και προσυγκέντρωση των ουσιών να γίνονται σε ένα απλό βήμα, χωρίς την ανάγκη διαλυτών ενώ είναι και αρκετά γρήγορη ώστε η προετοιμασία του δείγματος να είναι της τάξης των μερικών λεπτών [11]. Σαν τεχνική έγινε εμπορικά διαθέσιμη από την εταιρεία Supelco, ΗΠΑ, το 1993 και οι εφαρμογές της γρήγορα επεκτάθηκαν και στην δειγματοληψία υπερκείμενου αέρα πάνω από υγρά (headspace), αλλά δόθηκε και η δυνατότητα μεταφοράς των προσροφημένων ουσιών σε όργανα υγρής χρωματογραφίας [12].

Η επιλογή ανάμεσα στην άμεση δειγματοληψία από την υγρή φάση είτε από την υπερκείμενη αέρια φάση γίνεται με συγκεκριμένα κριτήρια όπως η φύση του φορέα του δείγματος, η πτητικότητα των αναλυόμενων ουσιών και η συνάφεια των αναλυόμενων ουσιών με την προσροφητική επικάλυψη της ίνας. Ουσίες με μέτρια πτητικότητα μπορούν να εκχυλιστούν από «καθαρά» δείγματα με εμβάπτιση της ίνας στο δείγμα. Σε περίπτωση που η δειγματοληψία εμβάπτισης γίνεται σε «βρώμικα» - επιβαρημένα δείγματα η ίνα μπορεί να προστατευθεί με μεμβράνη. Η δειγματοληψία υπερκείμενης αέριας φάσης ενδείκνυται για μετρήσεις: πτητικών οργανικών ενώσεων, PAH, βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου και ξυλολίου ή BTEX (από τα αρχικά: Benzene, Toluene, Ethylbenzene και Xylene). Η μικροεκχύλιση στερεάς κατάστασης με δειγματοληψία υπερκείμενου αερίου (Headspace – Solid Phase MicroExtraction ή HS-SPME) παράγει καθαρότερα εκχυλίσματα, έχει καλύτερη επιλεκτικότητα και εμφανίζει μεγαλύτερο χρόνο ζωής της ίνας [12].



Εικόνα 1.3: Παράσταση μιας τυπικής συσκευής δειγματοληψίας SPME

Η ίνα τετηγμένης πυριτίας με την αντίστοιχη επικάλυψή της, τοποθετείται σε ένα προστατευτικό φορέα που μοιάζει με σύριγγα όπως φαίνεται στην εικόνα 1.3. Η έκθεση της ίνας στο δείγμα γίνεται με την πίεση του εμβόλου στη κορυφή του φορέα. Μετά την εξισορρόπηση της ίνας με το δείγμα για καθορισμένο χρονικό διάστημα η ίνα αποσύρεται μέσα στην βελόνα διάτρησης του *septum* στεγανοποίησης του φορέα της και αποθηκεύεται μέχρι την ανάλυση [12]. Η εκρόφηση των ουσιών γίνεται συνήθως σε μια τυπική θύρα εισαγωγής αέριου χρωματογράφου ή σε ειδικό σύστημα βαλβίδων για εκρόφηση από διαλύτη ενός υγρού χρωματογράφου. Στην περίπτωση της χρήσης αέριου χρωματογράφου, η θερμοκρασία εκρόφησης (δηλαδή η θερμοκρασία του εισαγωγέα – *inlet*) είναι στις περισσότερες των περιπτώσεων σταθερή και επιλέγεται σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή. Στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν εμφανιστεί και εργασίες με προγραμματιζόμενη θερμοκρασία εκρόφησης [13] ή με την κατασκευή ειδικών εισαγωγέων SPME για εισαγωγή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ταχύτατη θέρμανση στην επιθυμητή θερμοκρασία εκρόφησης με χρήση αποφόρτισης πυκνωτή [14]. Όλες οι ειδικές τεχνικές εκρόφησης που έχουν αναπτυχθεί αποσκοπούν στην εισαγωγή των αναλυόμενων ουσιών στην χρωματογραφική στήλη σε μορφή όσο το δυνατόν πλησιέστερη σε αυτή ενός λεπτού παλμού, ώστε να επιτυγχάνονται υψηλής απόδοσης χρωματογραφικοί διαχωρισμοί.

Σε ότι αφορά τα όρια ανίχνευσης που μπορεί να επιτύχει η SPME, στις περισσότερες δημοσιεύσεις αναφέρεται ότι μπορεί να φτάσει στα επίπεδα των μερικών  $\mu\text{g L}^{-1}$  στην περίπτωση μέτρησης υδατικών διαλυμάτων με εμβάπτιση της ίνας. Στις περιπτώσεις όπου η ίνα SPME χρησιμοποιείται για την μέτρηση πτητικών οργανικών ενώσεων σε ανθρώπινη εκπνοή καθαρά στην αέρια φάση, η βιβλιογραφία αναφέρει όρια ανίχνευσης της τάξης των μερικών  $\text{nmol L}^{-1}$  (τυπικά για μια ουσία με μοριακό βάρος 100 και συγκέντρωση  $10 \text{ nmol L}^{-1}$ , η συγκέντρωση αυτή αντιστοιχεί σε 1 σε  $\mu\text{g L}^{-1}$  ή ppb) [12].

Είναι γεγονός πάντως, ότι η εκχύλιση των πτητικών οργανικών ενώσεων από αέριο ή υγρό φορέα, μιας και είναι μια διαδικασία ισορροπίας και όχι εξαντλητικής απομάκρυνσης των ουσιών από τον φορέα τους, εξαρτάται από ένα σημαντικό αριθμό παραμέτρων, οι οποίες αναλύονται παρακάτω. Συνεπώς ο σχεδιασμός μιας ενόργανης αναλυτικής μεθόδου που χρησιμοποιεί SPME θα πρέπει να είναι εξαιρετικά προσεκτικός, ώστε να επιτύχει τα πολύ ικανοποιητικά όρια ανίχνευσης που αναφέρθηκαν παραπάνω. Επίσης, η επιλογή των πειραματικών παραμέτρων είναι ικανή να εξυπηρετήσει τις ανάγκες μιας ανάλυσης, αλλά ο μεγάλος αριθμός των παραμέτρων αυτών και η σημαντική επίδρασή τους στη ανάκτηση των ουσιών, μπορεί να είναι ακατάλληλη για μια άλλη ανάλυση, ακόμη και συναφούς αντικειμένου.

Για να εκφρασθεί αριθμητικά η ισορροπία της κάθε αναλυόμενης ουσίας ανάμεσα στις δύο φάσεις: την ρευστή φάση (αέριο ή υγρό) και την προσροφημένη φάση πάνω στην ίνα, ορίζεται ο συντελεστής κατανομής  $K$ , ως:

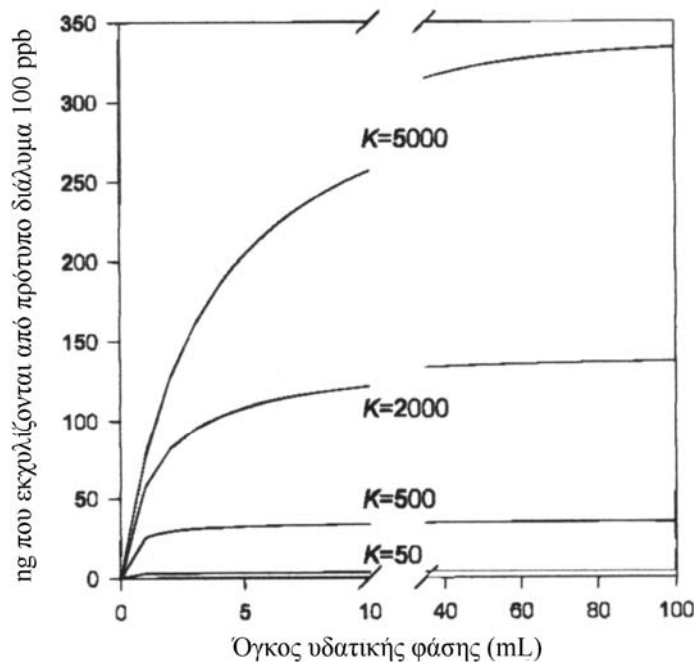
$$K = \frac{C_s}{C_o}, \text{ όπου } C_s \text{ είναι η συγκέντρωση της ουσίας στην προσροφημένη φάση και}$$

$C_o$  η συγκέντρωση της ουσίας στη ρευστή φάση, όταν αυτές βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία. Είναι προφανές ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής κατανομής  $K$ , τόσο ισχυρότερη είναι και η προσρόφηση [15]. Οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τον συντελεστή  $K$  είναι:

- **Το είδος της επικάλυψης της ίνας:** Οι μη πολικές ενώσεις όπως οι υδρογονάνθρακες και οι υποκατεστημένοι βενζόλικοι δακτύλιοι εκχυλίζονται καλύτερα από μη πολικές μορφές επικάλυψης της ίνας όπως η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (Poly(Dimethylsiloxane) – PDMS) και το Carbowax B. Αντίστοιχα, η χρήση επικάλυψης με στρώμα Carbowax ή PA (Poly Acrylate), αναμένεται να ευνοήσει την εκχύλιση πολικών ενώσεων [15], [12].

- Ο χρόνος εκχύλισης:** Ο χρόνος εκχύλισης εκφράζει το διάστημα που απαιτείται ώστε η κατανομή των ουσιών ανάμεσα στις δύο φάσεις να φτάσει σε ισορροπία. Συμπεριλαμβάνει κινητικές παραμέτρους όπως η ανάμιξη και η ισχύς της ανάμιξης, τον ρυθμό διάχυσης της ουσίας από την ρευστή φάση αλλά και μέσα στην μάζα του προσροφητικού υλικού. Ένας απλοϊκός κανόνας είναι ότι ενώσεις με μεγάλο μοριακό βάρος απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους εξισορρόπησης λόγω των μικρότερων ρυθμών διαχύσεως που εμφανίζουν [11]. Επίσης, είναι συνηθισμένο φαινόμενο να παρατηρείται ταχύτερη επίτευξη ισορροπίας όταν το πάχος της επικάλυψης της ίνας είναι μικρότερο [12].
- Ο όγκος της ρευστής φάσης:** Η αύξηση στην απόλυτη μάζα που συλλέγεται από μια ίνα SPME λόγω της αύξησης του όγκου της ρευστής φάσης φαίνεται στο διάγραμμα 1.1. Μια μικρή αύξηση του όγκου του νερού παράγει μια μεγάλη αύξηση στη ποσότητα της αναλυόμενης ουσίας που προσροφάται στην ίνα, όταν οι όγκοι του νερού κυμαίνονται γύρω στο 1 mL και για ουσίες με  $K = 50$  ή  $K = 500$ . Για τις ουσίες με μεγαλύτερο  $K$  (2000 ή ακόμη και 5000) παρατηρείται η ίδια τάση μόνο που η αλλαγή στην συλλεγόμενη μάζα είναι πιο δραματική. Η αύξηση αυτή καταλήγει σε μια ασύμπτωτη τιμή, που αντιστοιχεί σε όγκο περίπου 40 mL για ουσίες με  $K = 5000$  [11].
- Συνθήκες εκχύλισης:** Η αποδοτικότητα της εκχύλισης μπορεί να βελτιστοποιηθεί με την μεταβολή των συνθηκών του δείγματος όπως το pH και η παρουσία αλάτων, η θερμοκρασία και η ανάδευση. Η μεταβολή του pH και η προσθήκη αλάτων παίζουν τον ίδιο ρόλο όπως και στις κλασικές διαδικασίες εκχύλισης (υγρής-στερεής και υγρής-υγρής) όπου άλατα όπως το NaCl,  $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  προστίθενται συχνά στα δείγματα, ενώ η ρύθμιση του pH μπορεί να βελτιώσει την απόδοση της εκχύλισης για ενώσεις που πρωτονιώνονται εύκολα. Η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να βελτιώσει την απόδοση σε καταστάσεις μη-ισορροπίας αλλά μπορεί επίσης να ελαττώσει και τον συντελεστή  $K$ . Τέλος, η ανάδευση χρησιμοποιείται για να βελτιώσει την ανάκτηση των ουσιών με τον χρόνο ή να μειώσει τον χρόνο μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία.





Διάγραμμα 1.1: Προβλεπόμενη σχέση ανάμεσα στον όγκο του νερού και της μάζας που εκχολίζεται από μια ίνα SPME από PDMS, πάχους 100  $\mu\text{m}$ , όταν  $K=50, 500, 2000, 5000$  και η αρχική συγκέντρωση της αναλύομενης ουσίας είναι 100 ppb. Το σπάσιμο στην γραφική παράσταση στα 10 mL έχει χρησιμοποιηθεί για την βελτιώσει την οπτική παρουσίαση του διαγράμματος.

Η τεχνική SPME είναι ξεκάθαρα μια τεχνική δειγματοληψίας και όχι ανάλυσης πεδίου, αλλά η δυναμική της, με κύριο πλεονέκτημα την ελαχιστοποίηση του χρόνου προετοιμασίας δείγματος, την κάνει ικανή να συνεργαστεί με τεχνικές πεδίου και γι' αυτό το λόγο έχει καταταχθεί και στις τεχνικές πεδίου. Είναι γεγονός ότι οι εφαρμογές της είτε σε καθαρά εργαστηριακές μετρήσεις είτε σε μετρήσεις πεδίου είναι αναρίθμητες, καλύπτοντας ένα μέρος από τα πιο δύσκολα αναλυτικά προβλήματα.

### 1.5.Γ. GC/MS πεδίου

Αποτέλεσμα των ερευνητικών προσπαθειών πάνω στις τεχνολογίες πεδίου, είναι η εμφάνιση αρκετών αναλυτικών οργάνων που είναι ικανά να μεταφερθούν στο πεδίο ώστε να εκτελέσουν επιτόπου αναλύσεις. Στη παράγραφο αυτή εμφανίζονται μόνο τα κινητά ή φορητά GC/MS (αέριοι χρωματογράφοι – φασματόμετρα μάζας) μιας και είναι η αναλυτική μέθοδος που είναι η καταλληλότερη για αναλύσεις πτητικών οργανικών ενώσεων, είτε στον αέρα είτε σε άλλους φορείς.

Ιστορικά, η πρώτη προσπάθεια που εμφανίζεται στην βιβλιογραφία για να επιτευχθεί η μεταφορά του αναλυτικού οργάνου στο πεδίο είναι η εργασία της M. Heyl του έτους 1996 [16]. Είναι αξιοσημείωτο ότι δεν πρόκειται για την κατασκευή ενός νέου οργάνου ή την ουσιαστική μετατροπή ενός εμπορικά διαθέσιμου GC/MS ώστε να μπορεί να «σταθεί» στο πεδίο, αλλά για μία οργανωμένη απόπειρα για να μεταφερθεί ένα ολόκληρο εργαστήριο στο πεδίο, χωρίς ειδικές διαμορφώσεις και τεχνικές αλλαγές των οργάνων. Αυτό σημαίνει ότι η κεντρική αναλυτική μονάδα είναι ένα εμπορικό GC/MS πάγκου (HP 5890/5972 GC/MSD) που υποστηρίζεται από ένα ζεύγος ηλεκτρικών γεννητριών σε συνδυασμό με τροφοδοτικά αδιάλειπτης ισχύος (UPS), από γεννήτριες αερίων (υδρογόνου, ηλίου, αζώτου και αέρα) και από όλα τα υπόλοιπα παρελκόμενα στοιχεία που περιλαμβάνει ένα εργαστήριο: εργαλεία, βιβλία οδηγιών χρήσης, *ferrule*, *nut*, καλώδια κτλ. Τα ίδια τα όργανα επιλέχθηκαν έτσι ώστε να αποτελούνται όσο το δυνατόν από ανεξάρτητες υπομονάδες (*modules*), ενώ οι μοναδικές μετατροπές που έγιναν στα αναλυτικά όργανα ήταν η στήριξή τους σε αντικραδασμικές βάσεις, η αντικατάσταση -όπου ήταν δυνατόν- των μερών που κρίθηκαν ότι είναι επιρρεπή σε φθορά και θραύση, ενώ όλες οι συνδέσεις αερίων από τυποποίηση Swagelock μετατράπηκαν σε συνδέσεις γρήγορης εφαρμογής (*quick-connect*) και κωδικοποιήθηκαν χρωματικά. Η πρόκληση που αντιμετώπισε η ομάδα των ερευνητών ήταν η τοποθέτηση, εγκατάσταση και βαθμονόμηση του μεταφερόμενου εργαστηρίου μέσα σε 4 h. Σκοπός της κατασκευής ενός τέτοιου μεταφερόμενου εργαστηρίου ήταν η μέτρηση ουσιών που σχετίζονται με χημικά όπλα, ώστε να ελέγχεται η συμμόρφωση με διεθνείς συνθήκες.

#### **1.5.Γ.1. Το κινητό GC/MS EM640 της εταιρείας Bruker-Franzen, η συνεργασία με το πανεπιστήμιο του Αμβούργου.**

Το EM640 της γερμανικής εταιρείας Bruker είναι ένα συμπαγές, κινητό και μικρού όγκου GC/MS και συνεπώς κατάλληλο για εφαρμογές πεδίου. Η βασική του μονάδα, το φασματόμετρο μάζας, παρουσιάζει προδιαγραφές (σύμφωνα με την εταιρεία κατασκευής) οι οποίες δεν υπολείπονται σημαντικά από αυτές ενός φασματόμετρου μάζας πάγκου (περιοχή ανίχνευσης μαζών 1-640, διαχωριστική ικανότητα μάζας < 1 amu, όρια ανίχνευσης της τάξης του ng σε λειτουργία SIM), ενώ έχει ληφθεί σημαντική πρόνοια για την ελαχιστοποίηση του όγκου του (διαστάσεις

0,55m x 0,45 m x 0,35 m – ΥxΠxΜ), για την δυνατότητα λειτουργίας σε θερμοκρασίες από  $-10$  ως  $50^{\circ}\text{C}$  αλλά και σε συνθήκες δονήσεων. Επίσης χαρακτηρίζεται από το μικρό βάρος του (62 kg) αλλά και από τη χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση (κατανάλωση βασικών μερών: 250W, με μέγιστη τα 500 W, κατανάλωση περιφερειακών μέχρι: 350 W) ώστε να μπορεί να τροφοδοτηθεί από μπαταρία 24 V DC [17].



Εικόνα 1.4.: Το κινητό GC/MS EM640 της Bruker

Ο σχεδιασμός του συστήματος είναι τέτοιος ώστε αυτό να αποτελείται από αυτοτελείς μονάδες που επιτελούν συγκεκριμένη εργασία και τοποθετούνται, με συνδέσεις εύκολης σύνδεσης και αποσύνδεσης, στην κεντρική μονάδα του φασματομέτρου μάζας. Είναι χαρακτηριστικό ότι ακόμη και η χρήση χρωματογραφικών στηλών για τον διαχωρισμό των αναλυόμενων ουσιών γίνεται με την αυτοτελείς υπομονάδες (*modules*) αέριας χρωματογραφίας [18]. Σε ότι αφορά την εισαγωγή των αναλυόμενων ουσιών στο σύστημα υπάρχει η δυνατότητα εισαγωγής (χρησιμοποιώντας τα αντίστοιχα *modules*) με παγίδες προσροφητικού υλικού (θερμική εκρόφηση) [19], με την χρήση μεμβράνης (MIMS) για παρακολούθηση ρευμάτων αερίων [20], εκτός του τυπικού θερμαινόμενου εισαγωγέα αέριας χρωματογραφίας. Άλλη μια ιδιαίτερη περίπτωση εισαγωγέα που έχει αναπτυχθεί για αυτό το σύστημα, πάντα στη μορφή ανεξάρτητης υπομονάδας, είναι ένας πυρολυτικός εισαγωγέας λεπτού μεταλλικού φύλλου στον οποίο τοποθετούνται στερεά [21].

Οι αναλυτικές εφαρμογές που χρησιμοποιούν το EM640, από τους ερευνητές που πανεπιστημίου του Αμβούργου είναι πάρα πολλές και μάλιστα αυτές οι εφαρμογές συμπεριλαμβάνουν μεγάλο αριθμό διαφορετικών αναλυόμενων δειγμάτων. Από τις μετρήσεις αέρα χαρακτηριστική είναι η συνεργασία των ερευνητών με την πυροσβεστική υπηρεσία της Γερμανίας για την τοποθέτηση κινητών GC/MS σε

οχήματα ή σε ελικόπτερα για τον επιτόπιο έλεγχο της ατμόσφαιρας από πυρκαγιές ή χημικά ατυχήματα [22].



Εικόνα 1.5: Το μεταφερόμενο GC/MS, SpectraTrak 572, της εταιρείας Viking κατά την έναρξη της τοποθέτησης στο πεδίο

### **1.5.Γ.2. Το μεταφερόμενο GC/MS SpectraTrak 572 της εταιρείας Viking**

Η ύπαρξη του SpectraTrak 572 της εταιρείας Viking εντοπίστηκε κατά το έτος 1998. Από εκεί και πέρα η χρήση του σε αναλυτικές εφαρμογές σε διεθνή περιοδικά είναι πολύ μικρή, με αποτέλεσμα να μην βρεθεί άλλη πηγή πληροφοριών από τον συγγραφέα εκτός της επίσημης τοποθεσίας της εταιρείας στο διαδίκτυο. Πρόκειται για ένα μεταφερόμενο όργανο (transportable) με ελαχιστοποιημένες τις διαστάσεις του χρωματογραφικού φούρνου, που φέρει εισαγωγείς θερμικής εκρόφησης και μεμβράνης. Ζυγίζει 36 kg ενώ ο χώρος που καταλαμβάνει έχει εμβαδόν βάσης περίπου 1,8 m<sup>2</sup> [23]. Από ένα σημείωμα εφαρμογής (application note) που δίνεται από την εταιρεία κατασκευής η ευαισθησία του οργάνου είναι αρκετή ώστε να παράγει χρωματογραφική κορυφή από 25 pg εξαχλωροβενζολίου με λόγο σήματος προς θόρυβο 10 προς 1 [24].

### **1.5.Γ.3. Το κινητό GC/MS του πανεπιστημίου της Γιούτα, ΗΠΑ**

Ο βασικός στόχος των ερευνητών του πανεπιστημίου της Γιούτα, στις Ηνωμένες Πολιτείες, είναι να κατασκευαστεί ένα κινητό GC/MS που να πληροί όλες τις προδιαγραφές για να κάνει αναλύσεις πεδίου, ενώ ταυτόχρονα να αποτελείται από μέρη των οποίων οι μετατροπές να έχουν ελαχιστοποιηθεί. Η διατήρηση των οργάνων

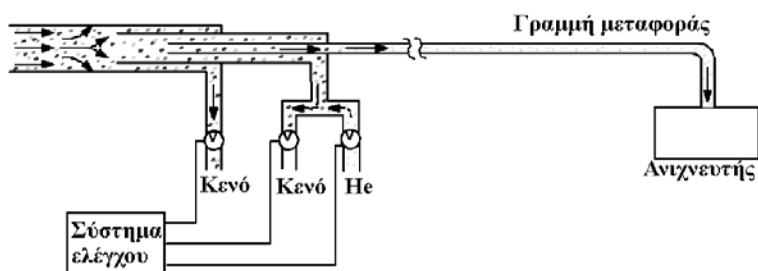
όσο το δυνατόν πλησιέστερα στην αρχική, εμπορική τους μορφή έχει το πλεονέκτημα της διατήρησης της εγγύησης λειτουργίας του κατασκευαστή αλλά και της καλύτερης συντήρησης ακόμη και στο ίδιο το πεδίο. Βασική του μονάδα είναι ένα φασματόμετρο μάζας πάγκου της Agilent Technologies (πρώην Hewlett Packard) μοντέλο: HP 5972A. Οι μοναδικές κύριες αλλαγές που έγιναν είναι η μείωση του μεγέθους της διασύνδεσης του φασματόμετρου μάζας με αέριους χρωματογράφους και η αντικατάσταση του συστήματος των αντλιών από μια υβριδική στροβιλομοριακή/ μοριακή αντλία που λειτουργεί χωρίς λάδι λίπανσης [25].

Η εισαγωγή του δείγματος αέρα στο όργανο γίνεται με το Enviroprobe, το οποίο είναι μια συσκευή που διατίθεται εμπορικά από την εταιρεία Femtoscan, ΗΠΑ. Η συσκευή αυτή επιτρέπει την δειγματοληψία αέρα σε μορφή συνεχών επαναλαμβανόμενων παλμών, ενώ αυτοί οι παλμοί αέρα μεταφέρονται στο φασματόμετρο μάζας με μια κοντή χρωματογραφική στήλη μικρής διαμέτρου, όπου μπορεί να γίνει και χρωματογραφικός διαχωρισμός, έστω και μικρής απόδοσης [25]. Οργανολογικά, είναι μια κατασκευή από τρεις ομόκεντρους κυλινδρικούς σωλήνες των οποίων η εσωτερική ροή ελέγχει την διαδικασία δειγματοληψίας αέρα. Ο κεντρικός εσωτερικός σωλήνας είναι η χρωματογραφική στήλη που αναφέρθηκε παραπάνω εσωτερικής διαμέτρου 0,18 mm. Ο ενδιάμεσος σωλήνας είναι μια απενεργοποιημένη χρωματογραφική στήλη εσωτερική διαμέτρου 0,53 mm, κομμένη έτσι ώστε να προεξέχει 2 cm, πέρα από το τέλος του εσωτερικού σωλήνα. Ο εξωτερικός σωλήνας αποτελείται από χαλαζιακό υλικό και έχει διάμετρο 3 mm ή 1/8 της ίντσας. Επίσης, έχει καταβληθεί προσπάθεια όλες οι συνδέσεις να είναι όσο το δυνατόν λιγότερο παραλλαγμένες, τυπικές συνδέσεις Swagelock. Ένα τυπικό σχεδιάγραμμα του Enviroprobe, όπου εμφανίζονται και οι φάσεις λειτουργίας του φαίνεται στο σχήμα 1.6.

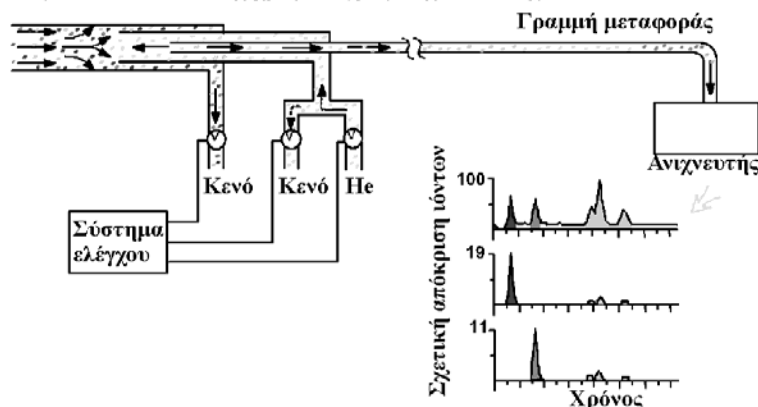
Το Enviroprobe λειτουργεί με δειγματοληψία αέρα της τάξης των 10-30 mL min<sup>-1</sup> διαμέσου του εξωτερικού σωλήνα. Η εισαγωγή των ατμοσφαιρικών αερίων στο φασματόμετρο μάζας δεν είναι συνεχής αλλά διακόπτεται με επιλεγόμενη συχνότητα αλλά και για επιλεγμένη χρονική διάρκεια, με την διαβίβαση ροής ηλίου (1 ως 5 mL min<sup>-1</sup>) από τον ενδιάμεσο σωλήνα μέσα στη ροή του σωλήνα αυτού. Με αυτό τον τρόπο αποτρέπεται η πρόσβαση του εσωτερικού σωλήνα – γραμμής μεταφοράς στον ατμοσφαιρικό αέρα. Αντίστοιχα, κατά το στάδιο της «ένεσης» του αέρα στο φασματόμετρο μάζας, η ροή στον ενδιάμεσο σωλήνα αντιστρέφεται για να προσφέρει τότε την ατμοσφαιρική πρόσβαση στη κεφαλή της χρωματογραφικής στήλης. Επιπροσθέτως, είναι δυνατή η ρύθμιση των ροών στις εξόδους του συστήματος, για να

μπορεί να διατηρηθεί αμετάβλητη η ροή διαμέσου του μεγαλύτερου σωλήνα, είτε κατά το στάδιο της δειγματοληψίας ή κατά το στάδιο της διακοπής της. Το σύστημα των τριών σωλήνων αλλά και η χρωματογραφική γραμμή μεταφοράς μπορούν να θερμοστατηθούν, από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και μέχρι τους 250°C, ανάλογα με την πτητικότητα των αναλυόμενων ουσιών [26]. Το έτοιμο εμπορικό προϊόν της εταιρείας ζυγίζει λιγότερο από 1,5 kg, οι διαστάσεις του είναι 15x13x13 cm λειτουργεί με εξωτερική παροχή ρεύματος 12 ή 24 V DC [27].

α. Ροές κατά το στάδιο της δειγματοληψίας



β. Ροές κατά το στάδιο της χρωματογραφικής ανάλυσης



Σχήμα 1.6.: Διαγραμματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του Enviroprobe, όπου φαίνονται οι δύο φάσεις λειτουργίας του. [28]

Το Enviroprobe μπορεί να προσδώσει στο συνολικό όργανο την δυνατότητα επαναλαμβανόμενων αναλύσεων ατμοσφαιρικού αέρα, με χρωματογραφικούς χρόνους ανάλυσης στην περιοχή των 10 με 40 s, αν και έχουν αναφερθεί αποδοτικοί διαχωρισμοί ακόμη και της τάξης του 1 s. Με αυτό τον τρόπο ο συνολικός αριθμός ατμοσφαιρικών αναλύσεων μπορεί να φτάσει στις 1000 ανά h. Το σύνολο του οργάνου τροφοδοτείται από μπαταρία 200 Ah, η οποία επαρκεί για συνεχή χρήση 8-10 h, μιας και η κατανάλωση ρεύματος είναι γύρω στα 150 W [29].

Αυτή η εξαιρετική ταχύτητα δειγματοληψίας του συγκεκριμένου οργάνου, μπορεί να προσφέρει εξαιρετικά πλεονεκτήματα χαρτογράφησης χημικών ειδών σε ένα πεδίο. Είναι γεγονός ότι η λήψη αντιπροσωπευτικών μετρήσεων για

συγκεντρώσεις ρυπαντών στο πεδίο είναι δυσχερής μιας και πρέπει να αντιμετωπίσει την αναμενόμενη τοπική ανομοιογένεια και χρονική διακύμανση, ειδικά στην περίπτωση του αέρα, που είναι ένα μέσο υψηλής κινητικότητας. Υπάρχει πάντα η αμφιβολία του ότι τα φαινόμενα που παρατηρούνται σε πεδίο λίγων μέτρων και χρονική διάρκεια της τάξης των min, να είναι προϊόντα τυχαίων ανομοιογενειών και ανεπιθύμητων πηγών διακυμάνσεων.

Στην ιδανική περίπτωση, ένα αναλυτικό όργανο που είναι κατάλληλο για την χαρτογράφηση κλίσεων και τάσεων συγκέντρωσης σε ένα πεδίο, θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από κινητικότητα και ταχύτητα αναλύσεων, συγκρίσιμα με αυτά του απεριθμητή Geiger. Με αυτό τον τρόπο επιτρέπεται η ευνοϊκή επιλογή των σημείων δειγματοληψίας με την συνεχή μεταβολή της κατεύθυνσης και της ταχύτητας της κίνησης του οργάνου, σε συνάρτηση με τις τοπικά μετρούμενες συγκεντρώσεις. Όπως έχει αναλυθεί στην βιβλιογραφία, η προσαρμοστική κίνηση του αναλυτικού οργάνου μπορεί να παράγει σημαντικό κέρδος στην αποδοτικότητα και την συνολική ταχύτητα σε σχέση με την δειγματοληψία σταθερού πλέγματος. Επίσης, ο συνδυασμός με αυτόματες μεθόδους εντοπισμού θέσης (π.χ. διαφορικό GPS), αυξάνει πρόσθετα την ευελιξία και αποδοτικότητα μειώνοντας παράλληλα τον κίνδυνο για να παραβλεφθούν σημαντικές τάσεις μεταβολής.

Η χρήση κινητών αναλυτικών οργάνων πεδίου, έχει δώσει την δυνατότητα να μεταφερθεί στο πεδίο, η μοναδική ευπροσάρμοστη και ευαίσθητη οργανολογία που είναι ικανή να καλύψει μια ευρεία περιοχή πτητικών και αερίων ουσιών, η αέρια χρωματογραφία/ φασματομετρία μάζας [25].

#### **1.5.Γ.4. Το φορητό GC/MS HAPSITE της εταιρείας Leybold Inficon**

Η κύρια πηγή πληροφοριών για το συγκεκριμένο όργανο είναι το διαδίκτυο. Αν και η εμπορική διάθεση του οργάνου έχει αρχίσει από το 1998 δεν είναι συχνή η εμφάνιση της χρήσης του στη διεθνή βιβλιογραφία. Πρόκειται για ένα φορητό GC/MS, που μπορεί να μεταφερθεί στην πλάτη ενός άνδρα όπως φαίνεται στην εικόνα 1.7., λόγω του μικρού όγκου και βάρους του. Οι διαστάσεις του είναι 46x43x18 και ζυγίζει περίπου 20 kg. Η ηλεκτρική του κατανάλωση έχει διατηρηθεί αρκετά χαμηλά στα 200 W και έχει σχεδιαστεί ώστε να μπορεί να λάβει αξιόπιστες αναλύσεις σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 0 ως 45°C. Οι προδιαγραφές του φασματομέτρου μάζας περιορίζονται ώστε να μετρά αποκλειστικά πτητικές οργανικές ενώσεις και ένα μέρος

από ημι-πτητικές – περιοχή μαζών 1-300 amu. Οι πρόσφατες εξελίξεις στα συστήματα εισαγωγής, συμπεριλαμβάνουν εισαγωγέα από υπερκείμενη φάση υγρού (headspace) αλλά και προσυγκεντρωτή προσροφητικού υλικού για ανίχνευση ουσιών στην περιοχή του ppt [30].



Εικόνα 1.7: Το φορητό GC/MS HAPSITE, όπως μεταφέρεται και λειτουργεί στο πεδίο.

#### **1.5.Γ.5. Τα φασματόμετρα μάζας κινητικότητας ιόντων – το EMVII της εταιρείας FemtoScan**

Οι αναλυτικές ανάγκες στις αναλύσεις πεδίου δεν μπορούν να καλυφθούν πάντα με την χρήση μεταφερόμενου (transportable) εξοπλισμού, π.χ. μεταφερόμενα εργαστήρια, αλλά απαιτούν την χρήση φορητού εξοπλισμού (man-portable) από 1 άνθρωπο και αν είναι δυνατόν αυτός ο εξοπλισμός να μπορεί να μεταφέρεται με 1 ανθρώπινο χέρι (hand-portable). Η εκδοχή του φορητού εξοπλισμού θέτει αυστηρότατες προδιαγραφές σε ότι αφορά το βάρος, το μέγεθος, τη κατανάλωση ενέργειας, όπως και επίσης αν το όργανο είναι συμπαγές και αν διαθέτει συντηρησιμότητα και ευκολία χρήσης. Εκτός αυτών, οι περισσότερες από τις εφαρμογές πεδίου απαιτούν επαρκή απόδοση σε θέματα ευαισθησίας, εκλεκτικότητας και ταχύτητας. Η νέα μορφή φασματομετρίας μάζας, η φασματομετρία κινητικότητας ιόντων, είναι από τις πιο ελπιδοφόρες για να καλύψει τις ανάγκες που αναφέρθηκαν παραπάνω [31].

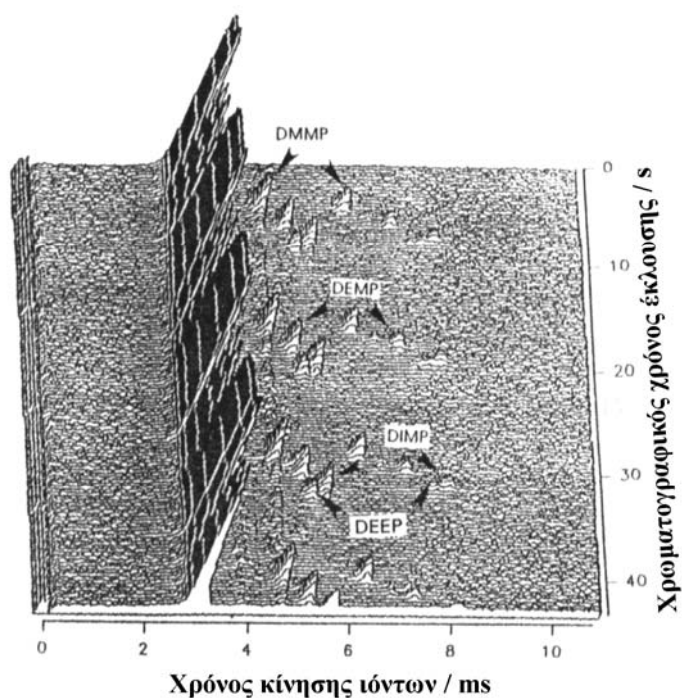


Οι συσκευές φασματομετρίας κινητικότητας ιόντων (Ion Mobility Spectrometry – IMS) λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση, ενώ βασίζονται στον διαχωρισμό των ιόντων λόγω των διαφορών της κινητικότητας τους, όταν κινούνται από ένα ομογενές ηλεκτρικό πεδίο. Οι περισσότερες από αυτές τις συσκευές, για τον ιονισμό των αναλυόμενων ουσιών στην αέρια φάση χρησιμοποιούν εκπομπείς σωματιδίων β, όπως το  $^{63}\text{Ni}$ , λόγω της απλότητας και της αξιοπιστίας αυτής της μεθόδου ιονισμού. Τα ιόντα που σχηματίζονται στη περιοχή του ιονισμού εισάγονται στην μορφή ενός λεπτού παλμού σε ένα σωλήνα κίνησης, όπου τελικά προσλαμβάνουν σταθερές ταχύτητες κίνησης κάτω από την επίδραση του -ασθενούς- ηλεκτρικού πεδίου αλλά και λόγω των συγκρούσεων τους με μια αντίθετη ροή αδρανούς φέροντος αερίου (αέρας ή άζωτο). Με αυτό τον τρόπο διαφορετικά είδη ιόντων, αν και μπορεί να χαρακτηρίζονται από την ίδια μάζα όπως εκφράζεται με το μοριακό βάρος, φτάνουν στον ανιχνευτή σε διαφορετικό χρόνο [32].

Ένα τυπικό «φάσμα μάζας» μιας ουσίας σε ένα όργανο IMS θα έχει στον άξονα των x το φυσικό μέγεθος του χρόνου αντί για το τυπικό m/z ενός τετράπολου φασματόμετρου μάζας. Συνεπώς, ο χρόνος «κίνησης» (drift time) κάθε ιόντος συνυπάρχει με τον κλασικό «χρωματογραφικό» χρόνο, αν η συνολική απόκριση του οργάνου διαγραμματοποιηθεί σε μορφή τρισδιάστατου γραφήματος όπως αυτό της εικόνας 1.8.

Τα φασματόμετρα IMS, λόγω του γεγονότος ότι δεν έχουν τους οργανολογικούς περιορισμούς των τετράπολων αντιστοίχων τους, με βασικό αυτό του συστήματος άντλησης υπερυψηλού κενού, έχουν φτάσει σε μορφή συσκευής μεταφερόμενης με το χέρι. Σε ότι αφορά το σύστημα εισαγωγής των πτητικών οργανικών ενώσεων στη πηγή ιονισμού μια συνηθισμένη λύση είναι η χρησιμοποίηση μεμβράνης για την προστασία το κελιού του IMS από τυχόν επιμολύνσεις από συστατικά υποβάθρου και από την επίδραση ατμοσφαιρικών αερίων όπως η υγρασία και η αμμωνία. Επίσης, υπάρχει το εμπορικά διαθέσιμο IMS, με την ονομασία EMVII της εταιρείας FemtoScan, το οποίο χρησιμοποιεί το Enviroprobe ως σύστημα εισαγωγής στο φασματόμετρο κινητικότητας ιόντων. Βασικό πλεονέκτημα αυτής της διασύνδεσης είναι η χρήση των δυνατοτήτων της ταχύτατης δειγματοληψίας και του χρωματογραφικού διαχωρισμού υψηλής ταχύτητας που επιτυγχάνει το Enviroprobe, και η χρήση μιας εύκολα φορητής τεχνικής όπως το IMS [33]. Με πηγή την δικτυακή τοποθεσία της εταιρείας FemtoScan, σε δύο διαφορετικές σημειώσεις εφαρμογών [34] & [35], αναφέρονται τα όρια ανίχνευσης για ημι-πτητικά ζιζανιοκτόνα να είναι της τάξης του 1 ppb, ενώ για πτητικές οργανικές

ενώσεις το όριο ανίχνευσης μπορεί να φτάσει και κάτω του 1 ppb. Μια άλλη αρκετά ενδιαφέρουσα εφαρμογή φασματομετρίας κινητικότητας ιόντων είναι αυτή της μέτρησης πικολινικού οξέος από σπόρους βακίλων που σχετίζονται με βιοχημικά όπλα. Σε αυτή την εφαρμογή το EMVII διασυνδέεται με πυρολυτική μονάδα, ώστε να μπορούν να γίνουν αναλύσεις στερεών υλικών για την ύπαρξη του παραπάνω οξέος το οποίο αποτελεί μια ένδειξη για την ύπαρξη ουσιών βιολογικού πολέμου [36].



Εικόνα 1.8: Τρισδιάστατη απεικόνιση χρωματογραφήματος από φασματόμετρο κινητικότητας ιόντων συνδυασμένο με χρωματογραφική στήλη. Στην εικόνα φαίνονται και οι παρατηρούμενες κορυφές των αναλυόμενων ουσιών της ανάλυσης [32].

### 1.5.Δ. Αισθητήρες

Οι αισθητήρες είναι μια ομάδα συσκευών μέτρησης που χρησιμοποιείται ευρύτατα εδώ και πολλά χρόνια. Οργανολογικά, πρόκειται για απλές συσκευές που αποκρίνονται αντιστρεπτά στις διακυμάνσεις της συγκέντρωσης ενός χημικού είδους. Η ευκολία κατασκευής τους και η ανάπτυξη της τεχνολογίας των ηλεκτρονικών που απαιτούνται για την μετατροπή της απόκρισης της βασικής μετρητικής διάταξης σε συγκέντρωση, έχουν προσφέρει μια πολύ μεγάλη γκάμα εμπορικά διαθέσιμων αισθητήρων που καλύπτουν τις περισσότερες εφαρμογές παρακολούθησης. Βέβαια, οι ιδιότητές τους, σαν μετρητικές διατάξεις συνεχίζουν να έχουν ουσιώδη μειονεκτήματα σε σύγκριση με τα αναλυτικά όργανα, όπως:

- Μια απλή αισθητήρια πλατφόρμα είναι κατασκευασμένη συνήθως για την μέτρηση ενός χημικού είδους και συνεπώς δεν είναι ένα αναλυτικό όργανο που μπορεί να δώσει απόκριση σε ένα μεγάλο εύρος ουσιών.
- Κατά κανόνα, τα όρια ανίχνευσης των αισθητήρων είναι αρκετά υψηλότερα από αυτά των αναλυτικών οργάνων.
- Στο αναλυτικό πεδίο της μέτρησης πτητικών οργανικών ενώσεων στον αέρα, οι εμπορικά διαθέσιμοι αισθητήρες δεν διακρίνονται από την κατάλληλη εκλεκτικότητα ώστε να μπορούν να εντοπίσουν και να ποσοτικοποιήσουν συγκεκριμένες χημικές ουσίες από πολύπλοκα μίγματα. Ένα δυσμενές σενάριο μέτρησης θα μπορούσε να είναι ακόμα όταν ο αέρας περιέχει 1 ή 2 ουσίες για τις οποίες ο αισθητήρας αποκρίνεται αλλά οι συγκεκριμένες ουσίες δεν είναι ουσίες-στόχοι της μέτρησης.

Οι νεώτερες ερευνητικές εργασίες, από τις οποίες στην παρούσα διατριβή εμφανίζεται ένα ελάχιστο, αλλά αντιπροσωπευτικό, μέρος εντοπίζονται στην εξεύρεση νέων καινοτόμων τεχνολογιών για την επίλυση των παραπάνω προβλημάτων. Μια χαρακτηριστική λύση πάνω στο θέμα της εκλεκτικότητας των αισθητήρων είναι η κατασκευή συστοιχιών αισθητήρων (όργανα γνωστά και σαν ηλεκτρονικές μύτες). Η ποιοτική ανίχνευση των μετρούμενων ουσιών, η οποία είναι ήδη διευρυμένη από την παρουσία αισθητήρων παραπάνω του ενός, υποβοηθείται από την διασταύρωση των σημάτων των αισθητήρων, τις περισσότερες φορές με την χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών [37]. Το πεδίο των αισθητήρων έχει αναπτυχθεί με την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών σε άλλες επιστήμες όπως η μικρό-μηχανική πυριτιακών υποστρωμάτων (silicon micromachining). Οι βασικές εφαρμογές των πυριτιακών στρωμάτων μπορεί να είναι πιεζοηλεκτρικές (που χρησιμοποιούνται π.χ. στη μέτρηση πίεσης) αλλά με χρήση της μικρό-μηχανικής μπορούν να γίνουν πραγματικότητα ολόκληρες μετρητικές συσκευές σε μέγεθος ενός απλού chip [38]. Άλλη μια πολύ υποσχόμενη τεχνική αισθητήρων είναι οι μικροζυγοί κρυστάλλου χαλαζία (Quartz crystal microbalances - QCM). Είναι και αυτές απλές συσκευές που αποτελούνται από ένα λεπτό δίσκο χαλαζία στον οποίο έχουν τοποθετηθεί ηλεκτρόδια. Λόγω του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου, όταν ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια, ο δίσκος χαλαζία πάλλεται παράγοντας ένα ακουστικό κύμα. Η συχνότητα αυτού του κύματος εξαρτάται από την συνολική μάζα του συστήματος, δηλαδή τον κρύσταλλο

και τα ηλεκτρόδια. Με αυτό τον τρόπο, μπορεί να μετρηθεί η μάζα μιας λεπτής στοιβάδας που είναι προσκολλημένη στην επιφάνεια του κρυστάλλου, καταγράφοντας την αλλαγή της ακουστικής συχνότητας που προαναφέρθηκε. Αν βέβαια η λεπτή στοιβάδα είναι προσροφητικό υλικό κάποιων ουσιών η όλη διάταξη μπορεί να αποτελέσει ένα αισθητήρα, ο οποίος όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία μπορεί να μετρήσει αλλαγές μάζας προσροφημένης ουσίας μέχρι και  $1 \text{ ng cm}^{-2}$ , ενώ οι συμβατικοί αισθητήρες μπορούν να μετρήσουν αλλαγές τυπικά μέχρι και 100  $\mu\text{g}$ . Η σημερινή πρόκληση σε αυτό το πεδίο είναι η ανάπτυξη της χημείας επιφανειών ώστε οι μικρό-κρυσταλλοί χαλαζία να γίνουν επιλεκτικοί ανιχνευτές μαζών [39]. Μια ιδιαίτερη προσπάθεια για την ανάπτυξη λεπτών φιλμ προσροφητικών ουσιών περιγράφεται στην εργασία των Dunbar et al., όπου χρησιμοποιείται ένα κολλοειδές αιώρημα πυριτιούχου μονομερούς (π.χ. του τετραμεθοξυσιλάνιου,  $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$ ) το οποίο αφότου τοποθετηθεί με επάλειψη, παράγει gel με την πολυ-συμπύκνωση του κολλοειδούς, ενώ τέλος η ξήρανση παράγει το ξηρό gel. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται παραδοσιακά για την παραγωγή οπτικών φακών και καθρεπτών, ινών και λεπτών φιλμ. Παρ' όλα αυτά είναι δυνατόν να ενισχυθούν αυτά τα υλικά κολλοειδούς-gel με μια πληθώρα οργανικών ουσιών που είναι εφαρμόσιμες σε χημικούς αισθητήρες [40]. Τέλος, στην ομάδα των αισθητήρων θα πρέπει να αναφερθούν και οι εφαρμογές ανοσολογικών μετρήσεων οι οποίες κερδίζουν όλο και περισσότερη προσοχή από την επιστημονική κοινότητα. Το εύρος των εφαρμογών τους είναι πολύ μεγάλο και ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στην ανίχνευση περιβαλλοντικών ρυπαντών [41].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

---

---

# ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΑΕΡΑ – ΟΙ ΚΛΑΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

---

### **2.1. Οι κλασικές μέθοδοι δειγματοληψίας και ανάλυσης πτητικών οργανικών ενώσεων**

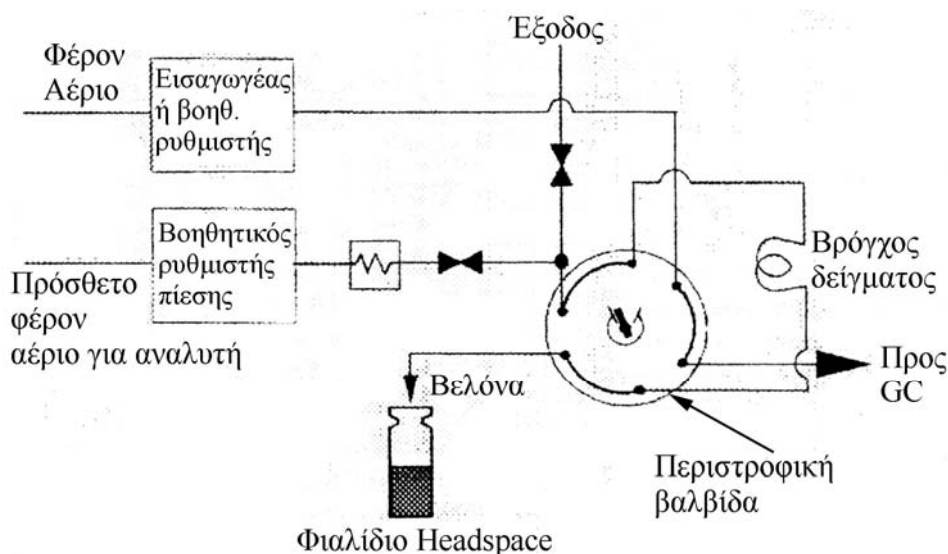
Στο Κεφάλαιο 1 περιγράφηκαν οι περισσότερες από τις νέες τεχνικές της δειγματοληψίας και της ανάλυσης πτητικών οργανικών ενώσεων σε αέρα, συμπεριλαμβανομένου και των αερίων πάνω από την υπερκείμενη φάση υγρών. Οι τεχνικές αυτές, ανεξάρτητα από τον καινοτόμο χαρακτήρα τους και τα αναλυτικά προβλήματα που είναι ικανές να λύσουν, δεν έχουν γίνει ακόμη πρότυπες μέθοδοι από τους διεθνείς οργανισμούς, κυρίως λόγω του γεγονότος ότι έχουν εμφανισθεί σχετικά πρόσφατα. Επίσης, πολλές από τις κλασικές τεχνικές δεν είναι ικανό να αντικατασταθούν ακόμη από οποιαδήποτε νεώτερη τεχνική μιας και τα αναλυτικά πλεονεκτήματά τους δεν έχουν ξεπεραστεί ακόμη. Ανεξάρτητα από τα παραπάνω, η ίδια η παρουσίαση των μετρήσεων πτητικών ουσιών σε περιβαλλοντικό αέρα θα παρουσίαζε ένα μεγάλο κενό αν έλειπαν από αυτή οι κλασικές μέθοδοι ανάλυσης και δειγματοληψίας.

### **2.2. Οι δειγματολήπτες αέρα υπερκείμενης φάσης (Headspace Samplers)**

Η μέτρηση υπερκείμενου αέρα έχει αναφερθεί και προηγουμένα, όταν αναλυόταν η τεχνική της μικρο-εκχύλισης στερεάς κατάστασης. Η μέτρηση του υπερκείμενου αέρα πάνω από υγρά ή στερεά προτιμάται μιας και οι πτητικές οργανικές ενώσεις έχουν διαχωριστεί πλήρως από τον φορέα τους πριν από την εισαγωγή τους στο

σύστημα αέριας χρωματογραφίας, ενώ η ανάλυση γίνεται χωρίς την χρήση διαλυτών και με όσο το δυνατόν λιγότερο χειρισμό και καθαρισμό δείγματος [42].

Το δείγμα (υγρό ή στερεό) τοποθετείται μέσα σε κατάλληλα φιαλίδια (*headspace vials*) στα οποία το πώμα φέρει *septum* για να μπορεί να εισαχθεί μια κατάλληλη βελόνα δειγματοληψίας αερίων. Το δείγμα, μέσα στο vial αφήνεται να ισορροπήσει σε ειδική θερμοστατούμενη ζώνη σε σταθερή θερμοκρασία και για επιλεγμένο χρονικό διάστημα. Μετά το τέλος της εξισορρόπησης εισάγεται η βελόνα στο φιαλίδιο, συνήθως αυτόματα από τον εξοπλισμό ανάλυσης *headspace*, και συμπιέζεται αδρανές φέρον αέριο μέσα στο φιαλίδιο, επίσης για επιλεγμένο χρόνο. Μετά το τέλος της συμπίεσης και με την μεταγωγή μιας περιστροφικής βαλβίδας ή ενός συστήματος δίοδων και τρίοδων βαλβίδων, το συμπιεσμένο μίγμα φέροντος αερίου και ατμών των πτητικών οργανικών ενώσεων εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο όπου διαχωρίζεται και ανιχνεύεται στην αντίστοιχη διάταξη (ανιχνευτές αέριας χρωματογραφίας ή φασματοόμετρο μάζας). Η απεικόνιση των πνευματικών κυκλωμάτων ενός δειγματολήπτη *headspace* φαίνεται στην εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1: Τυπικό διάγραμμα ροής ενός αναλυτή *headspace*, όπου φαίνονται οι απαιτούμενες παροχές φέροντος αερίου, συνδέσεις και εξοπλισμός [43].

Η τεχνική *headspace* χρησιμοποιείται αρκετά χρόνια και θεωρείται από τις «πρότυπες» μεθόδους μέχρι και σήμερα, με βασικό τη ανταγωνιστή της μικρο-εκχύλισης στερεάς κατάστασης. Υπάρχουν αρκετά εμπορικά διαθέσιμα όργανα με βασικούς αντιπρόσωπους τα HP 7694 και G1888 της Agilent Technologies (πρώην Hewlett Packard) και το HS-100 της εταιρείας Perkin Elmer. Σχεδόν όλα τα όργανα

αυτά είναι αυτοματοποιημένα, έχουν ενσωματωμένο αυτόματο δειγματολήπτη και διατίθενται με ολοκληρωμένο λογισμικό ελέγχου και συνεχή υποστήριξη από τις κατασκευάστριες εταιρείες. Σε σύγκριση με την SPME, σε οικονομικό επίπεδο η αγορά ενός δειγματολήπτη headspace απαιτεί μεγαλύτερη αρχική επένδυση αλλά απαιτεί λιγότερα αναλώσιμα (όπως ίνες SPME) και συνεπώς έχει μικρότερο λειτουργικό κόστος.

Σε ότι αφορά θέματα ευαισθησίας της τεχνικής, μπορεί να φτάσει μέχρι τα επίπεδα των δεκάδων ppb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), όπως για παράδειγμα αναφέρεται το όριο ανίχνευσης MTBE σε νερό, των 50 ppb όταν χρησιμοποιήθηκε το HS-100 [44]. Η ευαισθησία της δεν είναι εξαιρετική μιας και εξαρτάται από την ισορροπία των αναλυόμενων ουσιών ανάμεσα στο φορέα τους (νερό ή στερεό προσροφητικό υλικό) και το φέρον αέριο που συνήθως ενισχύεται πολύ από την θέρμανση του φιαλιδίου.

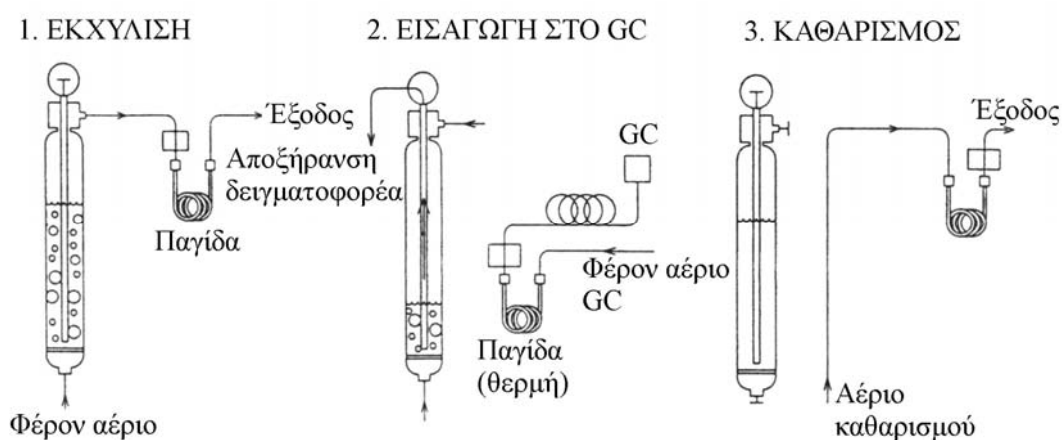
Σε ότι αφορά τις εργασίες που χρησιμοποιούν αναλυτές headspace για την μέτρηση πτητικών οργανικών ενώσεων σε δείγματα αέρα, αναφέρεται ότι αυτό μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι με την διάλυση πολικών οργανικών ενώσεων σε υδατικό φορέα, κατά την διαβίβαση του αέρα διαμέσου του και headspace ανάλυση του νερού [45]. Μια άλλη εναλλακτική περίπτωση είναι η συγκέντρωση των πτητικών οργανικών ενώσεων σε προσροφητικά υλικά (Tenax ή Silica Gel) και την τοποθέτηση των κόκκων του στερεού στα φιαλίδια του αναλυτή [46]. Βέβαια, οι δημοσιεύσεις που αφορούν την χρήση εξοπλισμού headspace για την μέτρηση αερίων ρύπων είναι συγκεντρωμένες χρονικά στο τέλος της δεκαετίας του 80 και τις αρχές του 90 και φυσικά ανάλογες πρωτότυπες αναλύσεις δεν εμφανίζονται σήμερα, μιας και η ερευνητική προσπάθεια κινείται προς πιο εξελιγμένες λύσεις.

### **2.3. Οι δειγματολήπτες απομάκρυνσης και παγίδευσης (Purge & Trap)**

Η μέθοδος απομάκρυνσης και παγίδευσης είναι μια παραλλαγή της headspace ανάλυσης, άλλωστε μια άλλη δόκιμη ονομασία της είναι και δυναμική headspace ανάλυση (Dynamic Headspace). Στην θέση της επίτευξης ισορροπίας των πτητικών οργανικών ενώσεων ανάμεσα στην αέρια φάση και τη φάση του φορέα τους, υπάρχει μια συνεχής ροή αδρανούς φέροντος αερίου, το οποίο απομακρύνει τα VOCs από τον

υγρό φορέα. Πρακτικά μπορεί το περιεχόμενο του δείγματος σε οργανικές ενώσεις να εξαντληθεί και όλη αυτή η ποσότητα να εισαχθεί στον αέριο χρωματογράφο, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την ευαισθησία του οργάνου [43].

Το υγρό δείγμα τοποθετείται σε ειδικά γυάλινα σκεύη στα οποία το φέρον αέριο διαβιβάζεται μέσα στο υγρό σε μορφή φυσαλίδων για να αυξηθεί η ενεργή διεπιφάνεια της εκχύλισης των οργανικών μορίων από το αέριο. Στις περισσότερες περιπτώσεις ένας όγκος δείγματος των 5 mL παρέχει ικανοποιητική ευαισθησία, αλλά όταν ζητείται ανίχνευση οργανικών ουσιών σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ο όγκος του δείγματος μπορεί να φθάσει και τα 25 mL. Το φέρον αέριο είναι υπερκαθαρό ήλιο ή άζωτο, το οποίο παρέχεται στο όργανο σε επιλεγμένη ροή, θερμοκρασία και χρονικό διάστημα. Οι οργανικές ουσίες που εκχυλίζονται μεταφέρονται σε μια παγίδα, που διατηρείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και περιέχει 1 ως και 4 διαφορετικά προσροφητικά πληρωτικά υλικά. Στη συνέχεια η παγίδα θερμαίνεται οπότε και οι παγιδευμένες ουσίες εκροφούνται θερμικά προς τον αέριο χρωματογράφο και τον αντίστοιχο ανιχνευτή του. Η θέρμανση θα πρέπει να γίνει όσο το δυνατόν ταχύτερη και σε ικανοποιητική θερμοκρασία ώστε οι ουσίες να μεταφερθούν στο GC σε μορφή λεπτού παλμού προσομοιάζοντας το αποτέλεσμα μιας τυπικής ένεσης υγρού σε εισαγωγέα αέριου χρωματογράφου με σύριγγα. Το τελευταίο στάδιο της λειτουργίας ενός προσυγκεντρωτή Purge & Trap είναι η προετοιμασία της παγίδας για την επόμενη ανάλυση, που περιλαμβάνει την ισχυρή θέρμανση της παγίδας με αντίθετη ροή φέροντος αέριου κατά το στάδιο της εκρόφησης [47]. Τα τρία αυτά στάδια λειτουργίας απεικονίζονται και στην εικόνα 2.2.



Εικόνα 2.2: Οι φάσεις λειτουργίας ενός συστήματος Purge & Trap.



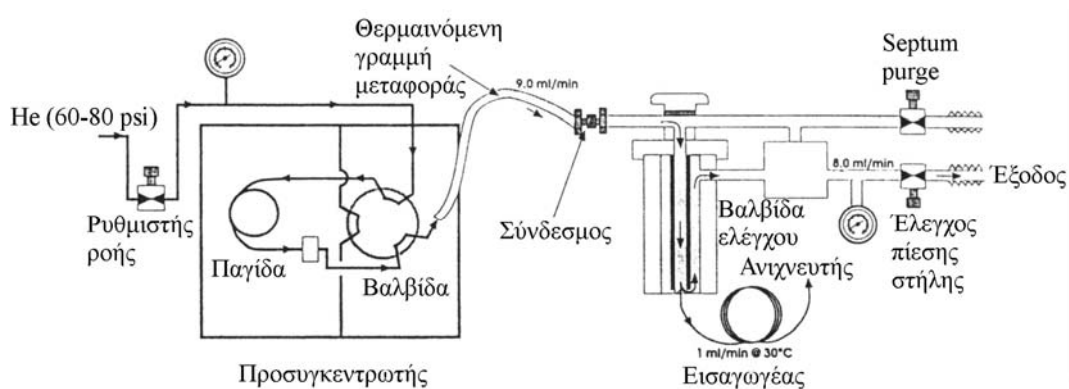
Θα πρέπει να αναφερθεί επίσης, ότι οι κατασκευάστριες εταιρείες Purge & Trap, παρέχουν εμπορικά διαθέσιμα modules για τη δειγματοληψία περιβαλλοντικού αέρα, με την αντικατάσταση των γυάλινων σκευών υποδοχής υγρού με ειδικές. Η διαβίβαση του αέρα διαμέσου της παγίδας γίνεται είτε με τη βοήθεια φέροντος ηλίου, είτε με τη χρήση κενού στην έξοδο της παγίδας.

Η εκρόφιση των παγιδευμένων οργανικών ενώσεων εξαρτάται από την ροή του φέροντος αερίου και από τη θερμοκρασία. Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, ο στόχος είναι η ακαριαία εισαγωγή του δείγματος στο GC, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η διεύρυνση του παλμού εισαγωγής. Στα αρχικά στάδια της ανάπτυξης της τεχνικής Purge & Trap οι τυπικές ροές φέροντος σε στήλες «πακεταρισμένου» στερεού (packed columns), οι οποίες είναι μεγαλύτερες από  $30 \text{ mL min}^{-1}$  ήταν ικανές για την ταχύτατη μεταφορά των αναλυόμενων ουσιών από την παγίδα και ο ρυθμός θέρμανσής της ήταν της τάξης των  $200^\circ\text{C min}^{-1}$ . Βεβαίως λόγω της μετάβασης των διαχωρισμών σε τριχοειδείς στήλες, που χρησιμοποιούν αρκετά μικρότερες ροές ( $1-10 \text{ mL min}^{-1}$ ) η εκρόφιση της παγίδας έγινε πιο «προκλητική».

Η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης της παγίδας είναι μια από τις πιο σημαντικές βελτιώσεις της οργανολογίας P&T. Επιτυγχάνεται επαγωγική θέρμανση με την εφαρμογή ρεύματος απευθείας πάνω στην παγίδα και όχι με θερμαινόμενο περίβλημα. Με αυτό τον τρόπο ο ρυθμός θέρμανσης μπορεί να φτάσει και τους  $800^\circ\text{C min}^{-1}$ . Η τεχνική της ταχύτατης θέρμανσης έχει σαν αποτέλεσμα οι ουσίες (και ειδικότερα τα αέρια που εκλούνται πρώτα από τη παγίδα) να εκροφούνται ταχύτατα σαν λεπτότατος παλμός στην χρωματογραφική στήλη ακόμη και κάτω από ροές φέροντος αερίου που αντιστοιχούν σε τριχοειδείς στήλες.

Όταν χρησιμοποιούνται τριχοειδείς στήλες είναι γεγονός ότι η αποδοτικότητα των στηλών αυξάνεται σημαντικά όταν μικραίνει η εσωτερική της διάμετρος. Παρατηρούνται δηλαδή λιγότερες κορυφές που αλληλεπικαλύπτονται αν και ο χρόνος ανάλυσης μικραίνει αρκετά. Για να γίνει όμως εκμετάλλευση των πλεονεκτημάτων της χρήσης χρωματογραφικής στήλης μικρής εσωτερικής διαμέτρου ( $0,32$  ως  $0,10 \text{ mm}$ ), η διευρυμένη ζώνη εισαγωγής των ουσιών, λόγω της χαμηλής ροής, θα πρέπει να επανεστιάσει. Η κρυογενική επανεστίαση με υγρό άζωτο στην αρχή της χρωματογραφικής στήλης είναι η πιο επιτυχημένη τεχνική που έχει εφαρμοσθεί για αυτό το σκοπό. Τα αποτελέσματα, όπως φαίνονται από την διεθνή βιβλιογραφία, δείχνουν ότι η ζώνη εισαγωγής είναι εξαιρετικά οξεία, ακόμη και καλύτερα από την εισαγωγή με σύριγγα [47].

Πέρα των παραπάνω τεχνικών λύσεων πάνω στο θέμα της εκρόφησης, σε συνδυασμό με τον διαχωρισμό των πτητικών οργανικών ενώσεων, έχουν εμφανισθεί και απλούστερες οι οποίες δεν φέρουν τα μειονεκτήματα του υψηλού κόστους του κρυογενικού ρευστού (υγρό CO<sub>2</sub> ή υγρό άζωτο) και του περιορισμού της γραμμικής περιοχής των τριχοειδών στηλών μικρής διαμέτρου (σε σύγκριση με τις τριχοειδείς μεγαλύτερης εσωτερικής διαμέτρου). Η παγίδα των πτητικών εκροφάται σε υψηλή ροή και όλη αυτή η ροή διοχετεύεται σε τυπικό χρωματογραφικό εισαγωγέα διαχωρισμού/μη-διαχωρισμού δείγματος (split/splitless), όπου μόνο το μέρος της ροής που αντιστοιχεί σε ροή μικρής διαμέτρου (και υψηλής απόδοσης) χρωματογραφική στήλη τελικά περνά σε αυτό το στάδιο διαχωρισμού [48], όπως φαίνεται στην εικόνα 2.3. Επιπροσθέτως, όργανα που χρησιμοποιούν αυτόματη ηλεκτρονική ρύθμιση πίεσης σε τέτοιου τύπου εισαγωγείς (Electronic Pressure Control – EPC) μπορούν να βελτιστοποιήσουν τις ροές του εισαγωγέα για την καλύτερη απόδοσή του [49]. Άλλωστε, οι δυνατότητες του εισαγωγέα split/ splitless, σε ότι αφορά την ρύθμιση των ροών δίνει την δυνατότητα να ρυθμίζεται η συνολική ροή (ροή εκρόφησης) και η ροή της εξόδου του εισαγωγέα (split vent), οπότε η ανάλυση μπορεί να βελτιστοποιηθεί για αναλύσεις υψηλών ή χαμηλών συγκεντρώσεων [47].



Εικόνα 2.3: Διάγραμμα ροής διασύνδεσης προσυγκεντρωτή P&T με εισαγωγέα διαχωρισμού δείγματος αέριου χρωματογράφου.

Η αποδοτικότητα της παγίδευσης εξαρτάται από την φύση των ουσιών αλλά και από παράγοντες όπως η συγκέντρωσή τους, η ειδική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και οι θερμοδυναμικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο προσροφητικό υλικό και τις προς ανάλυση ουσίες. Θα πρέπει να αναφερθεί επίσης ότι ο ατμός του νερού μεταφέρεται μαζί με τις πτητικές οργανικές ενώσεις στη παγίδα και παραμένει εκεί

λόγω της προσρόφησης σε υλικό silica gel. Η παρουσία του ακόμη και αν μπορεί να μην επηρεάσει την ίδια την παγίδευση, αλλά εάν εκροφηθεί στον αέριο χρωματογράφο το νερό έχει σημαντική επίδραση και τον διαχωρισμό αλλά και την ανίχνευση, ειδικότερα αν χρησιμοποιηθεί ανιχνευτής φασματομετρίας μάζας [47]. Το πρόβλημα της παρουσίας του νερού έχει οδηγήσει αρκετές κατασκευάστριες εταιρείες στο να παράγουν προσυγκεντρωτές P&T με συστήματα απομάκρυνσης του νερού.

Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι το ότι μπορεί να ανιχνεύσει πτητικές οργανικές ενώσεις σε υδατικό φορέα στο επίπεδο των μερικών ή στην τάξη του  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  ή ppb. Έχει αναφερθεί ότι η ανάλυση P&T είναι γύρω στις 25 φορές πιο ευαίσθητη από την headspace ανάλυση [42]. Λόγω της υψηλής της ευαισθησίας είναι η πρότυπη μέθοδος για την ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων σε νερό από την EPA, η οποία έχει εκδώσει πρότυπη μέθοδο για αντίστοιχες αναλύσεις με κωδικό αριθμό 524.2. Στη πρότυπη αυτή μέθοδο περιλαμβάνονται 84 πτητικές οργανικές ενώσεις, των οποίων το επιδιωκόμενο όριο ανίχνευσης αναφέρεται ότι είναι από 0.5 ως 500 ppb. Από εκεί και πέρα στη διεθνή βιβλιογραφία εμφανίζονται δημοσιεύσεις οι οποίες αφορούν βελτιώσεις της μεθόδου 524.4 για να συμπεριληφθούν νέες ουσίες στόχοι [50], ή δημοσιεύσεις που παρουσιάζουν τεχνικές αλλαγές σε συστήματα P&T ώστε να μπορούν να επιτυγχάνονται όρια ανίχνευσης κάτω από αυτά που αναφέρει παραπάνω πρότυπη μέθοδος της EPA [51]. Από τα μειονεκτήματα που αναφέρονται είναι ότι αποτελεί μια τεχνική «πάγκου» οπότε απαιτεί την χρονοβόρα μεταφορά των δειγμάτων στο εργαστήριο και συνεπώς δεν μπορεί να καλύψει τις αυξανόμενες ανάγκες για γρήγορες μετρήσεις πεδίου. Είναι γεγονός πάντως ότι έχουν εμφανισθεί και προσυγκεντρωτές P&T που είναι τεχνικά τροποποιημένοι ώστε να μπορούν να μεταφερθούν στο πεδίο, χωρίς ιδιαίτερους συμβιβασμούς στην απόδοσή τους [52]. Ανεξάρτητα από τις κατευθύνσεις της μεθόδου 524.2, η επιλογή των πειραματικών παραμέτρων για μια συγκεκριμένη ανάλυση μπορεί να είναι αρκετά χρονοβόρα, αν ληφθεί υπ' όψιν ότι και ο αριθμός των παραμέτρων είναι μεγάλος αλλά είναι πιθανή και η αλληλεπίδραση τους στην τελική απόδοση της απομάκρυνσης των πτητικών οργανικών ενώσεων. Είναι χαρακτηριστικό ότι έχει αναφερθεί ως και παραγοντικός σχεδιασμός των πειραματικών παραμέτρων προσυγκεντρωτή P&T για να βελτιστοποιηθεί η απόδοση της εκχύλισης [53].

Ένα από τα πιο ευρέως διαδεδομένα εμπορικά όργανα προσυγκέντρωσης P&T, είναι το HP 7965 της εταιρείας Agilent Technologies (πρώην Hewlett Packard), για το οποίο η ίδια η κατασκευάστρια εταιρεία παρέχει πληθώρα σημειώσεων εφαρμογής και

τεχνικής υποστήριξης. Είναι δε απόδειξη ότι το συγκεκριμένο όργανο λειτουργεί αποδοτικά, η σύγκριση των αποτελεσμάτων του με τα προσδοκώμενα σύμφωνα με την μέθοδο EPA 524.4 [54]. Ανάλογα όργανα είναι διαθέσιμα από την εταιρεία Tekmar, των οποίων η τεχνολογική εξέλιξη εμφανίζεται από την παρουσία τους σε δημοσιεύσεις από την περασμένη δεκαετία μέχρι και σήμερα. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η τεχνική της απομάκρυνσης και παγίδευσης είναι εφαρμόσιμη και σε στερεά δείγματα με ελάχιστες μετατροπές του οργάνου. Η συνήθης πρακτική είναι να αναμιγνύεται το στερεό δείγμα (τις περισσότερες φορές είναι χώμα το οποίο εξετάζεται για την παρουσία πτητικών οργανικών ενώσεων) με νερό ελεύθερο από πτητικές οργανικές ενώσεις, και στη συνέχεια να γίνεται ανάλυση P&T. Αυτή η πρακτική προτείνεται και από την EPA στην μέθοδο SW-846. Η χρήση P&T για τη μέτρηση VOCs σε χώμα βασίζεται στην υπόθεση ότι οι πτητικές οργανικές ενώσεις εξισορροπούνται ταχύτατα με το νερό που προστίθεται, υπόθεση η οποία έχει αμφισβητηθεί από αρκετούς ερευνητές [55].

## 2.4. Η ανάλυση VOCs σε αέρα

Η ρύπανση του αέρα από τοξικές οργανικές ενώσεις είναι ένα θέμα με παγκόσμια απήχηση. Ενώ η πλειονότητα των ρυπαντών του νερού και του χόματος είναι τυπικά συγκεντρωμένα κοντά στο σημείο της εκπομπής, οι ρυπαντές του αέρα μπορούν να διασπαρθούν πολύ γρήγορα. Επίσης, η οικονομική ανάπτυξη αρκετών χωρών έχει επιταχύνει τον ρυθμό παραγωγής τοξικών ενώσεων. Η θέσπιση, παγκοσμίως, αυστηρότερων νομοθεσιών πάνω σε θέματα ρύπανσης αέρα, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη αξιόπιστων μεθόδων για την ανάλυση τοξικών οργανικών ενώσεων, σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων. Τα επιθυμητά όρια ανίχνευσης οδηγούνται από την αξιολόγηση του κινδύνου έκθεσης των ανθρώπων σε αέριους ρυπαντές, και συνεπώς ο στόχος της ανάλυσης φτάνει τα επίπεδα του ppt. Αν και η καταλληλότερη μεθοδολογία (GC/MS) είναι διαθέσιμη για δεκαετίες, η επίτευξη αυτών των ορίων ανίχνευσης (2-20 ppt) δεν έχει αναφερθεί όταν το GC/MS λειτουργεί σε κατάσταση πλήρους σάρωσης (full scan mode) και υπάρχει απευθείας εισαγωγή του αέρα στο σύστημα. Συνεπώς, η απλή μεταφορά δειγμάτων αέρα στο εργαστήριο, μέσα σε ένα αδρανή φορέα όπως πολυμερικές σακούλες Tedlar ή Mylar και η εισαγωγή ενός μέρους του αέρα απευθείας στο GC/MS είναι μια τεχνική που έχει σημαντικούς

περιορισμούς ορίου ανίχνευσης, αν και χρησιμοποιείται ευρύτατα, λόγω της ευκολίας της.

Τα παραπάνω ακραία όρια ανίχνευσης απαιτούν μια τεχνική δειγματοληψίας που είναι ελεύθερη από επιμολύνσεις και εξασφαλίζει την ελάχιστη μεταβολή του αέριου δείγματος κατά τη δειγματοληψία. Η μέθοδος δειγματοληψίας έχει να αντιμετωπίσει προβλήματα που αφορούν την διαχείριση της υγρασίας, του CO<sub>2</sub>, τη λήψη μεγάλων όγκων αέρα σε μικρό χρονικό διάστημα και βεβαίως τους φυσικούς περιορισμούς της ευαισθησίας του GC/MS. Οι κυριότερες επιλογές για την δειγματοληψία αέρα είναι τα κάνιστρα (*canisters*) και οι παγίδες προσροφητικού υλικού (*cartridge – sorbent trap tubes*) [56].

#### **2.4.A. Ανάλυση περιβαλλοντικού αέρα που συλλέγεται σε ειδικά κάνιστρα**

Κάνιστρα (*canisters*) ονομάζονται σφαιρικά δοχεία από ανοξείδωτο χάλυβα, όγκου 6-10 L, τα οποία είναι κατασκευασμένα με τέτοιες προδιαγραφές ώστε να δέχονται και ποσότητες αέρα σε πίεση υψηλότερη από την ατμοσφαιρική αλλά και τα ίδια τα δοχεία να μπορούν να βρεθούν υπό κενό. Επειδή απαιτείται ελάχιστη ή μηδενική μεταβολή του αέριου δείγματος, οι εσωτερικές επιφάνειές τους είναι καλυμμένες με ειδικά υλικά που τις παθητικοποιούν. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις αποδοτικής επικάλυψης είναι η διαδικασία με το εμπορικό κωδικό όνομα SUMMA<sup>®</sup>, από την ομώνυμη εταιρεία και η διαδικασία SilcoSteel<sup>™</sup> που αφορά την επικάλυψη με ένα φιλμ τετηγμένης πυριτίας (*fused silica*).

Απαραίτητα εξαρτήματα για την δειγματοληψία αέρα που συμπεριλαμβάνονται στο σύνολο του κανίστρου είναι δύο μανόμετρα (ένα που δείχνει υποπίεση και το άλλο υπερπίεση), αλλά και βαλβίδες για την κατεύθυνση της ροής δειγματοληψίας και απομόνωσης του κανίστρου από τον περιβαλλοντικό αέρα. Πρόσθετος εξοπλισμός δειγματοληψίας είναι ένα ροόμετρο, περιοριστές ροής και αντλία δειγματοληψίας.

##### **2.4.A.1. Δειγματοληψία**

Η δειγματοληψία μπορεί να γίνει με δύο τρόπους: με υπό-ατμοσφαιρική πίεση και δειγματοληψία υπερπίεσης. Στη υπό-ατμοσφαιρική δειγματοληψία το κάνιστρο εκκενώνεται από τον περιεχόμενο αέρα του και φτάνει στην υποπίεση των 0,05 mmHg.

Όταν ανοίγεται η κατάλληλη βαλβίδα εισόδου, στην τοποθεσία που ζητείται η μέτρηση για πτητικές οργανικές ενώσεις, η διαφορά πίεσης προκαλεί την μεταφορά του δείγματος μέσα στο κάνιστρο, ενώ η δειγματοληψία σταματάει όταν η πίεση του κανίστρου εξισορροπηθεί με αυτή του περιβάλλοντος. Η διαδικασία της εξισορρόπησης διαρκεί από 10 ως 30 s, στην περίπτωση που δεν υπάρχει αντίσταση στη ροή εισόδου του αέρα. Για να ληφθούν δείγματα αντιπροσωπευτικά για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα π.χ. χρονικά σταθμισμένων συγκεντρώσεων (*time-weighted-average* ή *TWA*), τοποθετείται στην είσοδο του αέρα ένα εξάρτημα περιορισμού ροής (π.χ. ρυθμιστής μαζικής ροής, κρίσιμη οπή). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο όγκος του αέρα που συλλέγεται σε αυτή την περίπτωση δειγματοληψίας είναι ίσος με τον όγκο του κανίστρου.

Οι μετρήσεις χρονικά σταθμισμένων συγκεντρώσεων είναι μετρήσεις που λαμβάνουν χώρα σε σχετικά μεγάλα χρονικά διαστήματα και απαιτούν την μέτρηση μιας παραμέτρου συσσωρευτικά για όλο αυτό το χρονικό διάστημα. Στο τέλος της διάρκειας της μέτρησης λαμβάνεται μια μόνο τιμή της παραμέτρου αυτής που αντιστοιχεί στο μέσο όρο της, ως προς τη διάρκεια της μέτρησης. Σε παράδειγμα, δειγματοληψίας 6 L αέρα σε κάνιστρο με ροή  $10 \text{ mL min}^{-1}$ , αυτή διαρκεί 600 min ή 10 h. Αν ανιχνευθεί ποσότητα π.χ. 600  $\mu\text{g}$  βενζολίου στο κάνιστρο, προκύπτει συγκέντρωση  $600 / 6 = 100 \mu\text{g L}^{-1} = 100 \text{ ppb}$ . Αυτή η συγκέντρωση αντιστοιχεί στη χρονικά σταθμισμένη συγκέντρωση για όλο το χρονικό διάστημα, ανεξάρτητα αν οι διακυμάνσεις του βενζολίου μπορούσαν να είναι στην περιοχή π.χ. των 1500 – 0,5 ppb.

**Η δειγματοληψία υπερπίεσης** εφαρμόζεται όταν ζητούνται δείγματα μέσης απόκρισης μεγάλης διάρκειας ή όταν απαιτούνται δείγματα αέρα με όγκο μεγαλύτερο από αυτό των φυσικών διαστάσεων των κανίστρων, για αύξηση της ευαισθησίας. Σε αυτού του τύπου τη διαδικασία μια αντλία «τραβάει» περιβαλλοντικό αέρα και τον συμπιέζει γεμίζοντας το κάνιστρο. Επίσης, απαιτείται και συσκευή ελέγχου και ρύθμισης της ροής του αέρα που διαβιβάζεται στο κάνιστρο ενώ η πίεση του κανίστρου ελέγχεται από τα μανόμετρα.

Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας η συσκευή ελέγχου της ροής διατηρεί την ροή σε σταθερή τιμή, η οποία ροή επιλέγεται να έτσι ώστε να κάνιστρο να γεμίσει περιβαλλοντικό αέρα σε τελική πίεση κοντά στη 1 atm πάνω από την πίεση περιβάλλοντος, στο τέλος της χρονικής διάρκειας της δειγματοληψίας. Αυτή η ροή μπορεί να υπολογισθεί από τον τύπο:

$$F = \frac{P \times V}{T \times 60}$$

όπου:  $F$ , η ροή σε mL min<sup>-1</sup>

$P$ , η τελική απόλυτη πίεση, atm

$V$ , ο όγκος του κανίστρου, mL

$T$ , η διάρκεια δειγματοληψίας, h.

#### 2.4.A.2. Ανάλυση

Η ανάλυση των δειγμάτων περιβαλλοντικού αέρα από κάνιστρα επιτυγχάνεται με την χρήση GC/MS, για την εκμετάλλευση των αποδοτικών διαχωρισμών από τριχοειδείς στήλες και τις ισχυρές δυνατότητες ανίχνευσης του φασματόμετρου μάζας. Εκτός του αναλυτικού συστήματος, απαιτείται ένα σύστημα συγκέντρωσης των πτητικών οργανικών ενώσεων, για το οποίο υπάρχουν 2 εναλλακτικές λύσεις.

Σύμφωνα με την πρώτη τεχνική, το σύνολο του δείγματος αέρα από το κάνιστρο διέρχεται από μια παγίδα προσροφητικού υλικού, συνήθως πολλαπλών στρωμάτων, που διατηρείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ανάλογα με τις ιδιότητες των στρωμάτων του προσροφητικού υλικού σε ότι αφορά την κατακράτηση νερού, ένα μέρος ή ολόκληρο περνά διαμέσου της παγίδας κατά το στάδιο της συγκέντρωσης. Πρόσθετη ξήρανση της παγίδας μπορεί να επιτευχθεί, μετά το στάδιο της συγκέντρωσης, με την χρήση ξηρού ρεύματος αδρανούς φέροντος αερίου (τυπικά ήλιο) για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Το δείγμα στη συνέχεια εκροφάται θερμικά από το στρώμα του προσροφητικού υλικού και διαβιβάζεται στην χρωματογραφική στήλη. Επίσης, σε μερικά συστήματα τοποθετείται ανάμεσα στην αρχική παγίδα και τη χρωματογραφική στήλη, μια παγίδα επανεστίασης και η απαίτησή της καθορίζεται από παράγοντες όπως η ρυθμός της θερμικής εκρόφησης και ο όγκος του αέρα που δειγματοληπτείται. Ο σκοπός αυτού του οργανολογικού σχηματισμού είναι η βελτίωση της χρωματογραφικής ικανότητας των μεμονωμένων συστατικών του δείγματος πριν από την ανίχνευσή τους στο φασματόμετρο μάζας.

Στη δεύτερη τεχνική, το σύνολο του δείγματος αέρα περνά διαμέσου ενός μέσου συγκέντρωσης (συμπύκνωσης) όπου οι πτητικές οργανικές ενώσεις συμπυκνώνονται σε μια επιφάνεια μειωμένης θερμοκρασίας (ψυχρή παγίδα). Στη συνέχεια, τα συμπυκνωμένα αέρια εκροφούνται θερμικά προς τη χρωματογραφική στήλη, με τη βοήθεια ρεύματος φέροντος αερίου και μάλιστα σε αντιρροή από τη ροή του σταδίου συμπύκνωσης. Το μέγεθος του δείγματος μειώνεται για να περιοριστεί το ποσό των

υδρατμών που συλλέγεται (100 mL ή και λιγότερα). Η αναμενόμενη μείωση της ευαισθησίας αντισταθμίζεται με την βελτίωση της ευαισθησίας της ανίχνευσης, για παράδειγμα με τη χρήση ανιχνευτή παγίδευσης ιόντων (ion trap) [57].

#### **2.4.B. Ανάλυση περιβαλλοντικού αέρα που συλλέγεται σε παγίδες προσροφητικού υλικού**

Η χρήση παγίδων προσροφητικού υλικού είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική δειγματοληψίας περιβαλλοντικού αέρα για πτητικές οργανικές ενώσεις. Το ουσιαστικότερο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου, σε αντιδιαστολή με τη δειγματοληψία σε κάνιστρα ή σακούλες, είναι ότι τελικά συλλέγεται **μόνο** το μέρος των VOCs, χωρίς τα υπόλοιπα συστατικά του αέρα [2]. Άλλωστε, όπως είναι ξεκάθαρο από τις προηγούμενες παραγράφους (2.3 και 2.4), η χρήση προσροφητικού υλικού για την εισαγωγή πτητικών οργανικών ενώσεων σε συστήματα αέριας χρωματογραφίας είναι μια απαραίτητη πρακτική σε όργανα Απομάκρυνσης και Παγίδευσης (Purge and Trap) και σε αναλυτές κανίστρων. Συνεπώς, μια διάταξη ανάλογη με τη παγίδα εστίασης που χρησιμοποιείται στα παραπάνω όργανα, είναι κατάλληλη για να χρησιμοποιηθεί για την δειγματοληψία πτητικών οργανικών ενώσεων στο πεδίο. Εκτός των παραπάνω, η χρήση της δειγματοληψίας προσροφητικής κλίνης παρέχει το **μοναδικό** αναλυτικό πλεονέκτημα, σε σύγκριση με άλλες τεχνικές, του εμπλουτισμού των VOCs από όγκο αέρα που είναι αρκετές φορές πολλαπλάσιος από τον μέγιστο όγκο που μπορεί να εισαχθεί απευθείας σε ένα όργανο GC/MS. Είναι χαρακτηριστικό ότι αν στο σωλήνα δειγματοληψίας παγιδευτούν πτητικές οργανικές ενώσεις που αντιστοιχούν σε 300 mL αέρα, το όριο ανίχνευσης της μεθόδου θα είναι μικρότερο των 0,5 ppb, αν οι ουσίες ανιχνευθούν με φασματοόμετρο μάζας σε λειτουργία πλήρους σάρωσης [58].

Μια παγίδα ή φύσιγγα (*cartridge*) προσροφητικού υλικού (η οποία πολλές φορές αναφέρεται και ως «σωλήνας δειγματοληψίας» ή απλά «σωλήνας» από τους αντίστοιχους αγγλικούς όρους *sampling tube* και *tube*, αντίστοιχα) είναι ένας σωλήνας από ανοξείδωτο χάλυβα ή γυαλί ή από χάλυβα με επικάλυψη γυαλιού, εσωτερικής τυπικά διαμέτρου ¼" (περίπου 6 mm) και σε διάφορα μήκη. Το εσωτερικό μέρος του σωλήνα περιέχει τουλάχιστο 200 mg στερεού προσροφητικού υλικού, ενώ το μήκος της κλίνης του στερεού εξαρτάται εκτός από τη μάζα και από την πυκνότητα του ίδιου του στερεού. Ένα τυπικό μήκος σωλήνα δειγματοληψίας είναι οι 3,5" (8,9 cm), ενώ κατά μέσο όρο το μήκος του πληρωτικού υλικού είναι 6 cm [58]. Στο σύνολό του ο



σωλήνας δειγματοληψίας, ο οποίος συμπεριλαμβάνει το προσροφητικό υλικό και τα μέσα στήριξης του στερεού στο σωλήνα δεν ξεπερνά τα λίγα γραμμάρια [2].

#### 2.4.B.1. Είδη παγίδευσης

Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος μηχανισμός παγίδευσης πτητικών οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια στερεού είναι η **προσρόφηση**. Πρόκειται για ένα επιφανειακό φυσικοχημικό φαινόμενο του οποίου η απόδοση εξαρτάται από αρκετές παραμέτρους, οι οποίες αναλύονται στο Κεφάλαιο 4, της παρούσας εργασίας. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι τα προσροφητικά πληρωτικά υλικά των φυσίγγων δειγματοληψίας χρησιμοποιούνται πολλές φορές σαν υποστρώματα για χημικές ουσίες οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με συγκεκριμένες προς ανάλυση ουσίες, έτσι ώστε να σχηματίσουν ένα πιο σταθερό ή ευκολότερα αναλυόμενο παράγωγο. Αυτός ο τρόπος δειγματοληψίας είναι η **παγίδευση με αντίδραση**. Σε αυτή τη περίπτωση εκτός του σταδίου της προσρόφησης προστίθεται στη συνολική διαδικασία και το στάδιο της αντίδρασης. Στη περίπτωση που η κινητική της αντίδρασης είναι βραδύτερη από αυτή της προσρόφησης, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν μικρότερες ροές δειγματοληψίας ή μεγαλύτερες κλίνες στερεού πληρωτικού υλικού, για να αυξηθεί ο χρόνος επαφής του αερίου με το στερεό και να εξασφαλισθεί η ολοκλήρωση της αντίδρασης. Όταν η αντίδραση είναι ταχύτερη από τη προσρόφηση, το παραγοντοποιητικό μέσο (για ευκολότερη ανάλυση) ή οποιοδήποτε άλλο χημικό αντίδρασης μπορεί να τοποθετηθεί σε φίλτρο, επιτρέποντας υψηλότερες ροές δειγματοληψίας. Τα προϊόντα της αντίδρασης μπορούν να απομακρυνθούν από τη παγίδα με θερμική εκρόφηση, αλλά συνήθως η περίσσεια της αντιδρούσας ουσίας μπορεί να προκαλέσει προβλήματα και συνεπώς η συνήθης πρακτική είναι η εκρόφηση διαλύτη και η ανάλυση με HPLC ή GC [2].

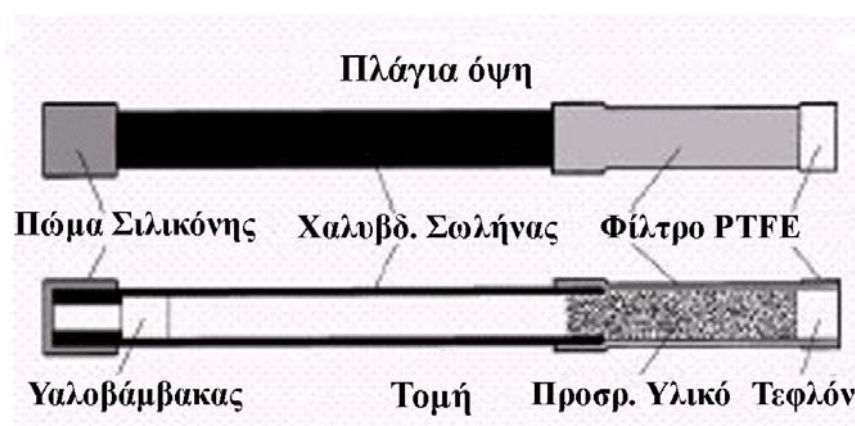
#### 2.4.B.2. Δειγματοληψία

Ο συνήθης τρόπος δειγματοληψίας πτητικών οργανικών ενώσεων με παγίδες προσροφητικού υλικού περιλαμβάνει τη χρήση μιας αντλίας αερίων για την κυκλοφορία του περιβαλλοντικού αέρα διαμέσου της κλίνης του προσροφητικού στερεού. Πρόκειται για τον «ενεργό» τρόπο δειγματοληψίας, ο οποίος απαιτεί και την παρουσία αυτής της αντλίας στο σύνολο του εξοπλισμού δειγματοληψίας. Οι ροές κυκλοφορίας περιβαλλοντικού αέρα που απαιτούνται είναι από 5 ως 200 mL min<sup>-1</sup> και

γι' αυτό το λόγο η αντλία δειγματοληψίας δεν απαιτείται να είναι ισχυρή [58], όπως στη περίπτωση της δειγματοληψίας με κάνιστρα (δειγματοληψία υπερπίεσης) που είναι αναγκαία μια ισχυρή αντλία για τη συμπίεση του περιβαλλοντικού αέρα στο κάνιστρο. Σήμερα, υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμες αντλίες δειγματοληψίας για παγίδες προσροφητικού υλικού, με ελάχιστο βάρος και διαστάσεις και έχουν φτάσει σε σημείο να προσαρμόζονται στη ζώνη εργαζομένων, για τη μέτρηση εργασιακής έκθεσης σε VOCs, χωρίς να υπάρχει καμία ενόχλησή τους, από την παρουσία της αντλίας. Επιπροσθέτως, όλες οι μοντέρνες αντλίες έχουν τα κατάλληλα συστήματα ρύθμισης της ροής, αλλά και παρουσιάζουν αξιοσημείωτη σταθερότητα της επιλεγμένης ροής χωρίς σημαντικές διακυμάνσεις. Σε κάθε δειγματοληψία καταγράφεται η ροή του αέρα διαμέσου του σωλήνα δειγματοληψίας και η χρονική διάρκεια της, ώστε να υπολογισθεί ο συνολικός όγκος του περιβαλλοντικού αέρα που πέρασε διαμέσου του σωλήνα.

Στη δειγματοληψία υπάρχει και μια ακόμη πιο απλή εναλλακτική λύση, η οποία είναι η παθητική ή δειγματοληψία διάχυσης. Όπως είναι φανερό από το όνομά της, η μεταφορά των πτητικών οργανικών ενώσεων στο προσροφητικό υλικό γίνεται με το να επιτρέπεται στον ατμό ή στο αέριο να διαχέονται διαμέσου ενός στατικού αέρα σταθερού όγκου. Σε αυτό τον τρόπο δειγματοληψίας δεν απαιτείται αντλία κυκλοφορίας. Η κίνηση των ουσιών καθορίζεται από τον πρώτο νόμο του Fick, σύμφωνα με τον οποίο ο ρυθμός διάχυσης είναι μια συνάρτηση της διαφοράς συγκέντρωσης ανάμεσα στα δύο άκρα του μονοπατιού διάχυσης και της γεωμετρίας του μονοπατιού αυτού. Με δεδομένη τη γεωμετρία του σωλήνα δειγματοληψίας και τη μηδενική συγκέντρωση στον αέρα των ουσιών, στη περιοχή πάνω από την κλίνη του στερεού, λόγω της προσρόφησης, η μάζα που συλλέγεται είναι μια συνάρτηση της εξωτερικής συγκέντρωσης και του συντελεστή διάχυσης της κάθε ουσίας [2]. Πρόκειται για επεκτεινόμενη πρακτική λόγω των πλεονεκτημάτων της σε ότι αφορά την απλότητα, την χαμηλή της τιμή και την δυνατότητα λειτουργίας χωρίς την ανθρώπινη επίβλεψη. Λόγω της βραδύτητας του σταδίου της διάχυσης η δειγματοληψία απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα και συνεπώς αυτή η μέθοδος δειγματοληψίας είναι καταλληλότερη για αποτελέσματα χρονικά σταθμισμένων συγκεντρώσεων [59]. Βέβαια, μειονεκτεί στο γεγονός ότι περιορίζεται στις ενώσεις που κατακρατούνται ισχυρά από το ίδιο το προσροφητικό υλικό. Αυτό γίνεται γιατί ενώ οι ουσίες με μεγάλη συνάφεια παρουσιάζουν σταθερό ρυθμό πρόσληψης στο στερεό, οι ουσίες με λιγότερη συνάφεια δεν εμφανίζουν σταθερές τιμές ρυθμού λήψης,

καθώς η εκρόφιση και η προσρόφιση είναι διαδικασίες σε ισορροπία [60]. Αξιοσημείωτη είναι η εργασία των Uchiyama et al., από την οποία προέρχεται και η εικόνα 2.4. Για να αυξηθεί η επιφάνεια αλληλεπίδρασης του στατικού αέρα που περιέχει τις πτητικές οργανικές ενώσεις, στο ένα άκρο του σωλήνα δειγματοληψίας αφαιρείται το πώμα υαλοβάμβακα και τοποθετείται ένα κυλινδρικό φίλτρο PTFE που κλείνεται με τεφλόν. Σε συνθήκες δειγματοληψίας η κλίνη του πληρωτικού υλικού μεταφέρεται λόγω βαρύτητας στην περιοχή του φίλτρου και συνεπώς αλληλεπιδρά χρησιμοποιώντας όλη την πλευρική επιφάνεια του σωλήνα [61].



Σχήμα 2.4.: Διαγραμματική απεικόνιση του σωλήνα δειγματοληψίας διάχυσης με την προσθήκη του φίλτρου PTFE.

### 2.4.B.3. Εκρόφιση

Για την εκρόφιση των προσροφημένων ουσιών, στη διεθνή βιβλιογραφία εμφανίζονται δύο διαφορετικοί εναλλακτικοί τρόποι: Η θερμική εκρόφιση, η οποία έχει αναφερθεί ήδη, και η εκρόφιση με χρήση διαλύτη.

**Η εκρόφιση με χρήση διαλύτη** είναι μια διαδικασία στην οποία οι προς ανάλυση ουσίες εκροφούνται με τη χρήση υγρού διαλύτη. Βασικό της πλεονέκτημα είναι ότι αυτές οι ουσίες που εκροφούνται μεταφέρονται χωρίς άλλα στάδια επεξεργασίας σε μορφή που μπορεί να εισαχθεί σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας, με την επιλογή φυσικά του κατάλληλου διαλύτη. Η αναλογία διαλύτη προς ουσία που χρησιμοποιείται συνήθως αναμένεται να είναι περίπου 1000:1, αν και μεγαλύτερες τιμές είναι αποδεκτές. Κρίσιμη παράμετρος σε αυτό τον τρόπο εκρόφισης είναι η επιλογή του διαλύτη, ο οποίος δεν θα πρέπει να παρεμποδίζει την ανάλυση κάποιων ουσιών-στόχων, να είναι ικανός να απομακρύνει τις ουσίες από το προσροφητικό υλικό

με μεγάλο βαθμό αποδοτικότητας, αλλά ακόμη πιο σημαντικά, με μεγάλο βαθμό αναπαραγωγισιμότητας.

Ένας διαλύτης που είναι αποδοτικός για αναλύσεις υδρογονανθράκων είναι ο διθειάνθρακας. Παρ' όλες τις καλές του ιδιότητες (είναι εξαιρετικός διαλύτης απομάκρυνσης για μη-πολικές ενώσεις, εκλούεται ταχύτατα από τις χρωματογραφικές στήλες και έχει μικρή απόκριση σε ανιχνευτές ιοντισμού φλόγας) μπορεί να αντιδράσει με ορισμένες ουσίες (π.χ. αμίνες) και μπορεί να παρεμποδίσει την ανίχνευση ορισμένων πτητικών χλωριωμένων υδρογονανθράκων. Είναι χαρακτηριστικό ότι η αποδοτικότητα της εκρόφησης διαλύτη εξαρτάται από τον τύπο και την ποσότητα των αναλυόμενων ουσιών, από τον τύπο και την ποσότητα των υπόλοιπων ουσιών που συλλέγονται (με κύριο αντιπρόσωπο το νερό), αλλά και από την ποσότητα του προσροφητικού υλικού και από τον όγκο του διαλύτη.

Η συμπεριφορά των ουσιών σε ότι αφορά την αποδοτικότητα της εκρόφησης διαλύτη μπορεί να χωριστεί σε τρεις μεγάλες τάξεις. Ο πρώτος τύπος περιλαμβάνει τις χημικές ουσίες που δεν είναι ιδιαίτερα πολικές αλλά ούτε χημικά ενεργές, με χαρακτηριστικό αντιπρόσωπο το τολουόλιο. Παρουσιάζουν πλήρη απομάκρυνση από την κλίνη προσροφητικού υλικού για ένα μεγάλο εύρος αναλογίας διαλύτη/αναλυόμενης ουσίας. Η δεύτερη ομάδα ουσιών συμπεριλαμβάνει τις μη-πολικές αλλά πιο χημικά ενεργές ουσίες, ειδικά αυτές που έχουν ένα «ευαίσθητο» διπλό δεσμό (π.χ. στυρόλιο, οξικό βινύλιο, ακρυλικό αιθύλιο και 1,3-βουταδιένιο). Αυτές οι ουσίες δείχνουν καλή συμπεριφορά απομάκρυνσης στη περίπτωση που υπάρχει μεγάλη προσροφημένη ποσότητα ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, αλλά η απόδοση της απομάκρυνσης πέφτει σε πολύ χαμηλά επίπεδα (10-30%) καθώς μειώνεται αυτό το «φορτίο». Τέλος, η τρίτη τάξη ουσιών είναι οι πολικές ενώσεις όπως οι αλκοόλες, οι οποίες είναι ελάχιστα διαλυτές στον διθειάνθρακα και γενικότερα τείνουν να συσχετίζονται με άλλες πολικές ουσίες, όπως το νερό. Στη περίπτωση που ατμοσφαιρικό νερό έχει προσροφηθεί στην κλίνη του στερεού, αυτό εντοπίζεται σε διακριτά συσσωματώματα στα οποία προσκολλούνται οι πολικές ενώσεις με δεσμό υδρογόνου, αποτρέποντας τα από τη μεταφορά τους στον διθειάνθρακα. Για να βελτιωθεί η απομάκρυνση των πολικών ουσιών από το στρώμα του προσροφητικού υλικού, έχει εφαρμοσθεί η χρήση διαλύτη δύο φάσεων, νερού και διθειάνθρακα, οι οποίες δύο φάσεις αναλύονται για να προκύψει ένα τελικό άθροισμα. Επίσης, σε αναλύσεις με διαλύτη δύο φάσεων μπορεί να χρησιμοποιηθούν ανώτερες αλκοόλες στο ρόλο του πολικού διαλύτη, καθώς η μεθανόλη και η αιθανόλη μπορούν να

αντιδράσουν με τον διθειάνθρακα. Για τον σκοπό αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν η ισοπροπανόλη, η βουτανόλη, αλλά και οι άμυλ- και έξυλ- αλκοόλες.

Στην περίπτωση που η εκρόφηση διαλύτη ακολουθείται από ανάλυση από HPLC, χρησιμοποιούνται σαν προσροφητικά υλικά λιγότερο οι μορφές ενεργοποιημένου άνθρακα και περισσότερο οι μορφές charcoal, ενώ δεν χρησιμοποιείται ποτέ διθειάνθρακας σαν διαλύτης. Τυπικοί διαλύτες είναι η μεθανόλη και το ακετονιτρίλιο, πολλές φορές αναμεμιγμένο με νερό, που πιθανώς να φέρει ρυθμιστικό διάλυμα.

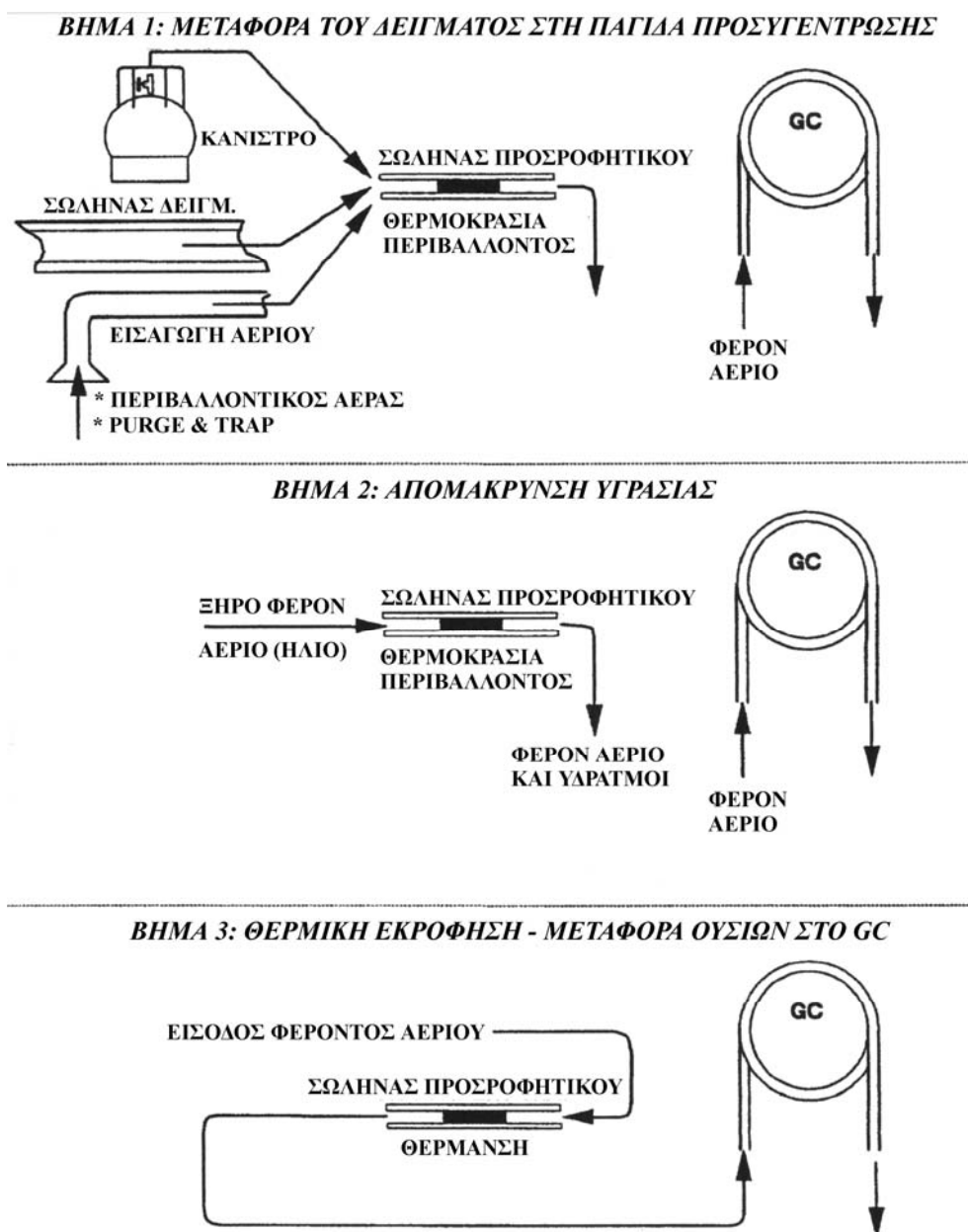
Πάνω στο θέμα της ευαισθησίας της μεθόδου της εκρόφησης διαλύτη παρουσιάζεται στη βιβλιογραφία το παρακάτω παράδειγμα:

Ένα τυπικό αέριο δείγμα που περιέχει μερικούς υδρογονάνθρακες σε συγκεντρώσεις της τάξης του 1 ppm, θεωρείται ότι ισοδυναμεί με περίπου 3 ng mL<sup>-1</sup>. Η ευαισθησία των τυπικών ανιχνευτών που είναι διαθέσιμοι σε συστήματα αέριας χρωματογραφίας (30 ng), καθορίζει ότι πρέπει να εισαχθούν ποσότητες που αντιστοιχούν σε μόνο 10 mL. Πρώτα από όλα, η ποσότητα των 10 mL αερίου είναι ανέφικτο να εισαχθεί απευθείας σε ένα σύστημα αέριας χρωματογραφίας και μάλιστα να φτάσει στον ανιχνευτή χωρίς πρόσθετη αραιώση από το φέρον αέριο της στήλης. Επίσης, στη περίπτωση που αναλυθεί δείγμα από την δειγματοληψία 10 L αέρα (με ισοδύναμη μάζα 3 x 10<sup>4</sup> ng) και αυτή η μάζα αραιωθεί 1000 φορές από το διαλύτη της εκρόφησης, θα προκύψει διάλυμα με αρκετή συγκέντρωση δείγματος ώστε να γίνει ποσοτική ανάλυση. Αυτό το δείγμα αέρα των 10 L είναι συμβατό με δειγματοληψία από μια μικρή, αντλία σε ροή 200 mL min<sup>-1</sup> για μια περίοδο 8 h. Παρ' όλα αυτά πολλές ουσίες έχουν απαιτούμενο όριο ανίχνευσης κάτω από το 1 ppm και επίσης υπάρχει πολλές φορές απαίτηση για μικρότερους περιόδους δειγματοληψίας (π.χ. 15 ή 30 min). Η μικρή αύξηση της ευαισθησίας που μπορεί να επιτευχθεί με την αύξηση της ροής διαμέσου του σωλήνα δειγματοληψίας είναι γενικά ανεπαρκής για να επιτύχει την αύξηση της ευαισθησίας 10-100 φορές που απαιτείται για του είδους τις αναλύσεις που αναφέρθηκε πιο πάνω. Τα δείγματα που λαμβάνονται από σχετικά λιγότερο επιβαρημένες περιοχές (σπίτια, εργασιακοί και εξωτερικοί χώροι) είναι δύσκολο μπορούν να αναλυθούν χωρίς επιπρόσθετη συγκέντρωση δείγματος.

### **Θερμική Εκρόφηση**

Για τους παραπάνω λόγους αύξησης ευαισθησίας υιοθετείται η θερμική εκρόφηση των παγίδων προσροφητικού υλικού μιας και είναι μια μέθοδος που δεν

αραιώνει την μάζα των ουσιών που έχουν παγιδευτεί, διαφυλάττοντας με αυτό τον τρόπο το πλεονέκτημα της συγκέντρωσης που προσφέρει ο τρόπος δειγματοληψίας. Ήδη έχει αναφερθεί ότι η θερμική εκρόφηση, λόγω των αναλυτικών πλεονεκτημάτων που προσφέρει, χρησιμοποιείται και σε εφαρμογές όπως η δειγματοληψία αέρα σε κάνιστρα ή σε όργανα ανάλυσης VOCs σε υγρούς φορείς απομάκρυνσης και παγίδευσης (Purge and Trap). Η λειτουργία των συσκευών και γενικότερα του συνόλου της οργανολογίας, για όλες τις προαναφερθείσες τεχνολογίες ανάλυσης πτητικών οργανικών ενώσεων, μπορεί να ενοποιηθεί, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.5.



Εικόνα 2.5.: Οι τρεις φάσεις λειτουργίας των συσκευών ανάλυσης πτητικών οργανικών ενώσεων, που βασίζονται στη παγίδευσή τους σε κλίνη προσροφητικού υλικού [57].

Η απομάκρυνση της υγρασίας (Βήμα 2), που είναι πιθανό να έχει κατακρατηθεί στον σωλήνα πληρωτικού υλικού, απαιτεί τη διαβίβαση αδρανούς φέροντος αερίου διαμέσου της κλίνης του προσροφητικού υλικού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έτσι ώστε να μην απομακρυνθούν οι προς ανάλυση ουσίες [2].

#### 2.4.B.4. Εισαγωγή στον Αέριο Χρωματογράφο

Οι ουσίες που εκροφούνται, μαζί με το φέρον αέριο της εκρόφησης, μπορούν να μεταφερθούν απ' ευθείας στον αέριο χρωματογράφο. Παρ' όλα αυτά, σε αυτή τη διαδικασία παρεμβαίνει ο παράγοντας του χρόνου που απαιτείται να ολοκληρωθεί η εκρόφηση. Η μεγάλη χρονική περίοδος που διαρκεί η μεταφορά των αναλυόμενων ουσιών στην χρωματογραφική στήλη λόγω της θερμικής εκρόφησης, πάντα σε σύγκριση με μια τυπική ένεση με σύριγγα ή με βρόγχο δειγματοληψίας (*gas sampling loop*), μπορεί να οδηγήσει σε διαπλάτυνση του χρωματογραφικού παλμού, καταλήγοντας σε απώλεια διαχωριστικής ικανότητας και ευαισθησίας της αναλυτικής μεθόδου.

Η λύση απέναντι σε αυτό το πρόβλημα είναι η συλλογή των εκροφημένων ουσιών σε μια ψυχώμενη, δευτερογενή παγίδα επανεστίασης που υποστηρίζει ταχύτατη θέρμανση. Οι ουσίες συμπυκνώνονται λόγω της ψύξης και συνεπώς απελευθερώνονται από τη δευτερογενή παγίδα ταχύτατα, λόγω της θέρμανσης, σε μορφή ενός πυκνού μετώπου εμβολικής ροής, μετά το τέλος της εκρόφησης από την πρωτογενή παγίδα.

Τυπικές διατάξεις ψυχρής παγίδας είναι μέρη από απλές απενεργοποιημένες χρωματογραφικές στήλες, οι οποίες διατηρούνται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία με την χρήση υγρού κρυογενικού μέσου (π.χ. υγρό άζωτο ή υγρό CO<sub>2</sub>), αν και αυτή η διαδικασία έχει το μειονέκτημα του πιθανού μπλοκαρίσματος λόγω πάγου, που προέρχεται από τους υδρατμούς της πρωτογενούς παγίδας. Μια εναλλακτική μέθοδος είναι η χρήση ενός σωλήνα μεγαλύτερης εσωτερικής διαμέτρου, για παράδειγμα 1 ή 1,5 mm, που περιέχει λεπτόκοκκο προσροφητικό υλικό (κοκκομετρίας 80-120 mesh), τυπικά σε θερμοκρασία της τάξης των -10 ως -50°C [2]. Αυτής της τάξης θερμοκρασίες μπορεί να επιτευχθούν και με χρήση θερμοηλεκτρικών ζευγών Peltier και συνεπώς η οργανολογία δεν απαιτεί, συνήθως ακριβά, κρυογενικά υγρά. Είναι χαρακτηριστική η εφαρμογή που εμφανίζεται στη βιβλιογραφία, που η ψυχρή παγίδα αποτελείται από ένα κομμάτι σωλήνα ανοξείδωτου χάλυβα και γεμίζεται με τρία διαφορετικά προσροφητικά υλικά, συνολικού βάρους 14 mg. Η παγίδα αυτή ψύχεται

με ζεύγη Peltier ενώ η ταχύτατη θέρμανσή της επιτυγχάνεται με ωμική θέρμανση λόγω διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος από το σωλήνα του ανοξειδωτού χάλυβα. Ουσίες-στόχοι του συνολικού συστήματος είναι φθοριωμένοι και χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, των οποίων οι ανάλυση γίνεται σε αυτοματοποιημένο σύστημα [62].

Αξιοσημείωτη είναι και λύση της θέρμανσης της παγίδας του προσροφητικού υλικού (σωλήνας δειγματοληψίας) με ειδικούς φούρνους επαγωγικού φαινομένου Curie-Point. Το πλεονέκτημα αυτής της διάταξης είναι ότι η παγίδα θερμαίνεται ταχύτατα στην θερμοκρασία σημείου Curie ενός πυρήνα μετάλλου, που βρίσκεται στο κέντρο της παγίδας. Με αυτό τον τρόπο οι ουσίες εκροφούνται ταχύτατα προς το σύστημα διαχωρισμού και ανίχνευσης, παράγοντας ένα παλμό ουσιών που μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητικός. Η θέρμανση του μεταλλικού πυρήνα γίνεται με την τροφοδοσία ενός πηνίου που περιβάλλει τον σωλήνα προσροφητικού υλικού, με υψίσυχο εναλλασσόμενο ρεύμα [63].

Ανακεφαλαιώνοντας, τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της δειγματοληψίας πτητικών οργανικών ενώσεων σε σωλήνες με προσροφητικό υλικό και ανάλυση με θερμική εκρόφηση, είναι:

- Ο μικρός όγκος και το μικρό βάρος των παγίδων προσροφητικού υλικού και του απαιτούμενου εξοπλισμού δειγματοληψίας.
- Η τοποθέτηση του προσροφητικού υλικού σαν πρώτο στοιχείο στη σειρά δειγματοληψίας, έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η μόλυνση από τα υπόλοιπα στοιχεία της δειγματοληψίας.
- Η διαθεσιμότητα μιας μεγάλης κλίμακας προσροφητικών υλικών για να «ταιριάξουν» με την επιδιωκόμενη εφαρμογή.
- Η εμπορική διαθεσιμότητα συστημάτων θερμικής εκρόφησης για να απελευθερώσουν το δείγμα από τον σωλήνα δειγματοληψίας στο αναλυτικό σύστημα.
- Η δυνατότητα χειρισμού της υγρασίας του περιβάλλοντος με τον συνδυασμό υδρόφοβων προσροφητικών υλικών (για να προκαλέσουν την μη-κατακράτηση του νερού κατά την δειγματοληψία) και με τη διαβίβαση ξηρού φέροντος αερίου πριν την εκρόφηση ή ακόμη και με τον διαχωρισμό δείγματος κατά την ανάλυση.



- Ο μεγάλος αριθμός βιβλιογραφίας πάνω στη χρήση δειγματοληψίας προσροφητικού υλικού για την παρακολούθηση περιβαλλοντικού αέρα [58].

#### 2.4.B.5. Βιβλιογραφικές αναφορές – εφαρμογές

Η διαθέσιμη βιβλιογραφία στην οποία χρησιμοποιείται δειγματοληψία VOCs σε παγίδες προσροφητικού υλικού, αναφέρθηκε και προηγούμενα, ότι είναι εκτενέστατη και επεκτείνεται σε πολλών ειδών εφαρμογές που απαιτούν ανίχνευση σε χαμηλά ή πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης.

Μια χαρακτηριστική ομάδα εφαρμογών είναι αυτές που αφορούν τον εντοπισμό ουσιών που συσχετίζονται με χημικά όπλα ή εκρηκτικά. Σε αυτού του τύπου τις εφαρμογές τον σημαντικότερο ρόλο παίζει η δυνατότητα προσυγκέντρωσης κατά το στάδιο της δειγματοληψίας. Η προσυγκέντρωση προσφέρει στο αναλυτικό σύστημα τη μέτρηση σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης, που συνήθως απαιτούνται για αναλύσεις ουσιών χημικού πολέμου ή εκρηκτικών. Η θερμική εκρόφηση εμφανίζεται στη βιβλιογραφία ανάμεσα στις διάφορες διαθέσιμες τεχνικές εντοπισμού και ποσοτικοποίησης ουσιών χημικού πολέμου, σε διεθνή διεργαστηριακά τεστ, επιτυγχάνοντας αναλυτική ευαισθησία ακόμη και 20 φορές καλύτερη από τις υπόλοιπες [64]. Επίσης, έχουν δημοσιευθεί εργασίες που μελετούν την δυνατότητα ορισμένων προσροφητικών υλικών να κατακρατούν ουσίες χημικού πολέμου (οργανοφωσφορικές ενώσεις και αέριο μoustάρδας) με σκοπό την ανάλυσή τους. Οι εργασίες αυτές συνήθως είναι πάνω στο προσροφητικό Tenax, μιας και είναι από τα πρώτα που προσαρμόστηκαν στο τρόπο αυτό δειγματοληψίας [65]. Οι νεώτερες δημοσιεύσεις, εκμεταλλευόμενες την γνώση που έχει παραχθεί εδώ και τουλάχιστον μια δεκαετία, εστιάζονται στην βελτίωση της οργανολογίας, είτε για ακόμη καλύτερα όρια ανίχνευσης, είτε για την παραγωγή αυτόματων συστημάτων που δεν απαιτούν την ανθρώπινη επέμβαση [66]. Σε ότι αφορά τις αναλύσεις εκρηκτικών, η βάση της μεθόδου είναι ότι ατμοί εκρηκτικών μπορούν να μεταφερθούν σε αέρια φάση όταν συντρίμια θερμαίνονται ήπια σε ένα κλειστό φορέα. Επίσης, πτητικά εκρηκτικά μπορούν να συλλεχθούν σε σωλήνα δειγματοληψίας από μπάζα και συντρίμια μιας τοποθεσίας όπου έχει εκραγεί βόμβα. Και πάλι αναφέρεται ότι η θερμική εκρόφηση πλεονεκτεί οποιασδήποτε άλλης μεθόδου, μιας και όλο το δείγμα (πτητικά εκρηκτικά) από ένα μεγάλο όγκο συλλεγόμενου αέρα μεταφέρεται στο αναλυτικό σύστημα. Τα όρια ανίχνευσης που επιτυγχάνονται είναι στα επίπεδα του ng, με το χαμηλότερο να

είναι 1,43 και το μεγαλύτερο στα 93 ng, αλλά με τις περισσότερες τιμές ορίων ανίχνευσης να είναι κάτω από 20 ng, για τα 15 εκρηκτικά που μελετήθηκαν [67].

Η δυνατότητα μέτρησης της συγκέντρωσης VOCs του περιβαλλοντικού αέρα σε και σε επίπεδα της του ppb ή και ppt, κάνει τη μέθοδο της δειγματοληψίας τους με παγίδες προσροφητικού υλικού ιδανική για περιβαλλοντικές αναλύσεις. Η συνήθης τακτική είναι η χρήση σωλήνων δειγματοληψίας 2 διαφορετικών στρωμάτων, τα οποία είναι επιλεγμένα έτσι ώστε να εξυπηρετούν τους αναλυτικούς σκοπούς της κάθε ανάλυσης. Για παράδειγμα, για την παρακολούθηση των υδρογονανθράκων σε περιοχή ανθράκων C<sub>5</sub> – C<sub>8</sub> στην ευρύτερη περιοχή της Κοπενχάγης, Δανίας χρησιμοποιήθηκαν σωλήνες ανοξειδωτού χάλυβα που περιείχαν 200 mg Tenax TA και 100 mg Carborack B. Είναι γεγονός ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση και οι αντίστοιχες μετρήσεις που απαιτούνται είναι απλές εφαρμογές της οργανολογίας που περιγράφεται, χωρίς συνήθως να εμφανίζονται οργανολογικά καινοτόμες λύσεις. Ο τομέας της έρευνας είναι συνήθως μοντέλα συσχέτισης των μετρήσεων πτητικών οργανικών ενώσεων με άλλες παραμέτρους παρακολούθησης αέρα, ή μοντέλα εύρεσης πηγής ρυπαντών [68]. Εκτός αυτών, μια ομάδα που πάντα παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για την επιστημονική κοινότητα είναι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες λόγω της βεβαιωμένης τοξικότητάς τους. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η μέτρηση βενζολίου, τολουολίου, αίθυλοβενζολίου και των τριών ισομερών μορφών ξυλλολίου (όρθο-, μέτα- και πάρα-), η οποία ομάδα οργανικών ενώσεων αναφέρεται και σαν BTEX (από τα αρχικά Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene) σε αστικές περιοχές του νοτιοδυτικού τμήματος των Ηνωμένων Πολιτειών. Τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν γι' αυτές τις μετρήσεις είναι το Tenax TA και το ενεργοποιημένο Charcoal, τα οποία τοποθετούνται σε δύο διαφορετικούς σωλήνες σε σειρά, με πρώτον αυτό με το Tenax TA [69].

Μια εξειδίκευση των μετρήσεων VOCs στον αέρα είναι και οι μετρήσεις που αποσκοπούν στον υπολογισμό της έκθεσης ανθρώπων σε χημικά είδη, με κυριότερο πεδίο αυτό της εργασιακής έκθεσης. Χαρακτηριστική είναι η εφαρμογή της δειγματοληψίας αέρα με διέλευση από προσροφητικό υλικό και θερμική εκρόφηση για τον προσδιορισμό VOCs από καπνό που δημιουργείται κατά το στάδιο της επικάλυψης με εκβολέα (extrusion coating) πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) [70]. Μια άλλη χημική ουσία για την οποία υπάρχει ενδιαφέρον για την μέτρηση ανθρώπινης έκθεσης είναι το στυρόλιο (styrene), λόγω της συσχέτισής του με επιδράσεις στο νευρικό σύστημα και με άλλα προβλήματα υγείας, αλλά κυριότερα λόγω της πιθανής

πρόκλησης καρκινογένεσης. Σκοπός μιας εργασίας που αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι η αξιολόγηση των επιπέδων του, σε περιβαλλοντικό αέρα, με την χρήση προσωπικής δειγματοληψίας από εθελοντές που εκτίθενται σε αυτό λόγω της εργασίας τους. Ο τρόπος δειγματοληψίας που επιλέχθηκε είναι η δειγματοληψία διάχυσης, λόγω του γεγονότος ότι οι σωλήνες δειγματοληψίας μπορούν να μεταφερθούν εύκολα από τους εθελοντές [71]. Μετρήσεις έκθεσης σε πτητικές οργανικές ενώσεις έχουν γίνει και σε δρόμους της πόλης Taichung, στη Ταϊβάν από μια τοπική επιστημονική ομάδα. Οι μετρήσεις βασίζονται στις μεθόδους που προτείνονται από την EPA στη μέθοδο TO-17 και ανιχνεύθηκαν 22 ουσίες σε 6 δρόμους της πόλης [72].

Μια ακόμη σημαντική προσπάθεια ανάλυσης πτητικών οργανικών ενώσεων σε αέρα εργασιακού περιβάλλοντος είναι αυτή που αφορά την ανάπτυξη μιας μεθόδου ανάλυσης για πολικές οργανικές ενώσεις (εστέρες, αλκοόλες, αλδεΐδες και κετόνες). Η δυσκολία αυτών των μετρήσεων είναι ότι η παγίδευσή τους απαιτεί προσροφητικά υλικά υδρόφιλου χαρακτήρα και συνεπώς απαιτείται προσεκτική διαχείριση υγρασίας και κατά το στάδιο της δειγματοληψίας αλλά και κατά το στάδιο της ανάλυσης. Η μέθοδος, όπως αναπτύσσεται από τους ερευνητές, βελτιστοποιείται σε όλα της τα στάδια ακόμη και στο είδος της δειγματοληψίας (ενεργητική ή παθητική) [73]. Αντίστοιχες μετρήσεις πολικών ουσιών σε περιβαλλοντικό αέρα έχει εμφανίσει και μια ιταλική ερευνητική ομάδα, η οποία έχει αναπτύξει μια μέθοδο που βασίζεται στη δειγματοληψία με σωλήνες που περιέχουν πάλι 2 διαφορετικά προσροφητικά υλικά τα Carbograph 2 και Carbograph 5. Η μέθοδος αυτή έχει πιστοποιηθεί από τους ίδιους ότι μπορεί να αναλύσει ένα μεγάλο εύρος χημικών ουσιών στον αέρα, διαφορετικής πτητικότητας και διαφορετικής χημικής δομής [74]. Ολοκληρώνοντας τη συνοπτική παρουσίαση αξίζει να αναφερθεί μια ιδιαίτερη εφαρμογή της θερμικής εκρόφησης, είναι η μέτρηση πτητικών ουσιών που εκκρίνονται από το ανθρώπινο δέρμα και ελκύουν κουνούπια. Η έρευνα εστιάζεται συγκεκριμένα σε κουνούπια που προκαλούν κίτρινο πυρετό και βρέθηκε ότι οι δύο ιδιαίτερες ουσίες που ελκύουν τα κουνούπια αυτά, είναι το L-lactic acid και το διοξείδιο του άνθρακα. Το λακτικό οξύ συλλέγεται σε γυάλινα σφαιρίδια με την κίνηση μέσα στο χέρια των εθελοντών. Στη συνέχεια τα σφαιρίδια τοποθετούνται σε ένα παραλλαγμένο εισαγωγέα αέριας χρωματογραφίας και θερμαίνονται ώστε να απελευθερώσουν το λακτικό οξύ. Πριν το στάδιο της εισαγωγής των ουσιών στη χρωματογραφική στήλη υπάρχει ένα στάδιο κρυογενικής επανεστίασης [75].

## 2.5. Οι προτεινόμενες μέθοδοι από την EPA

Η ανάλυση των προτεινόμενων μεθόδων από διεθνείς οργανώσεις και κυβερνητικούς οργανισμούς, που αφορούν την μέτρηση συγκεκριμένων ουσιών-στόχων, είναι σίγουρο, κατ' αρχάς ότι δεν μπορεί να προσφέρει μια εικόνα για τις νεώτερες τάσεις της διεθνούς βιβλιογραφίας ούτε να υποδείξει την ανάπτυξη καινοτόμων αναλυτικών τεχνικών. Ο λόγος είναι ότι για να μετατραπεί μια υποσχόμενη αναλυτική μέθοδος, σε προτεινόμενη από μια τέτοια οργάνωση απαιτείται αρκετός χρόνος δοκιμών αξιοπιστίας και διεργασηριακών συγκρίσεων, ενώ παράλληλα δύσκολα γίνεται οποιαδήποτε αντικατάσταση υπάρχουσας μεθόδου λόγω της γνώσης και εμπειρίας που δημιουργείται με την εφαρμογή της.

Οι πιθανές πηγές πληροφοριών για την μέτρηση οργανικών ουσιών και ειδικότερα πτητικών, είναι οι διεθνείς οργανισμοί προτυποποίησης όπως οι ISO, ASTM, ο ελληνικός ΕΛΟΤ, κυβερνητικοί οργανισμοί που εντάσσονται στα αντίστοιχα υπουργεία περιβάλλοντος όπως η EPA των Ηνωμένων Πολιτειών, μη-κυβερνητικές οργανώσεις όπως η Green Peace και διεθνείς οργανισμοί όπως η Επιτροπή της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Σκοπός αυτής της παρουσίασης είναι η σύγκριση των μεθόδων αυτών με αυτές που εμφανίζονται από την κάλυψη της βιβλιογραφίας των δύο πρώτων κεφαλαίων της εργασίας αυτής. Ειδικότερα, θα μπορούν να εντοπιστούν αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης VOCs που ανήκουν στις «νεώτερες τάσεις» (Κεφάλαιο 1) που λόγω της δυναμικής τους και των πλεονεκτημάτων τους έχουν περάσει στις προτεινόμενες μεθόδους των παραπάνω οργανισμών. Ανάλογα, η αναζήτηση αυτή μπορεί να υποδείξει τις ενόργανες μεθόδους που ανήκουν στις «κλασσικές» που παρ' όλη την έρευνα πάνω στο χώρο της αναλυτικής χημείας παραμένουν αναντικατάστατες.

Ο οργανισμός που επιλέχθηκε είναι η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών ή EPA (Environmental Protection Agency), μιας και είναι σημείο αναφοράς για όλο τον κόσμο λόγω της έρευνας πάνω σε θέματα περιβάλλοντος αλλά και λόγω της ελεύθερης διαθεσιμότητας των μεθόδων και των πληροφοριών τους διαμέσου του διαδικτύου. Επίσης, αξίζει να τονιστεί και η ευκολία στην εύρεση αυτών των δεδομένων στο επίσημο δικτυακό τόπο της EPA ([www.epa.gov](http://www.epa.gov)), σε αντίθεση με αυτόν της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Η EPA έχει εκδώσει μια σειρά από 17 μεθόδους ανάλυσης τοξικών οργανικών ενώσεων σε περιβαλλοντικό αέρα, σε μια επιτομή (Compendium), που λίγο ή πολύ ακολουθούν την εξέλιξη των μεθόδων αυτών στο χρόνο αλλά πάντα επηρεαζόμενες

από τις ουσίες στόχους που αφορά κάθε μέθοδος της επιτομής. Οι μέθοδοι αυτές επισημαίνονται με τα γράμματα TO (από τα αρχικά Toxic Organic) και τον αντίστοιχο αύξοντα αριθμό (π.χ. TO-11).

Το σύνολο των 17 μεθόδων, μια σύντομη περιγραφή και οι ουσίες που μπορεί να εφαρμοσθεί φαίνονται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1.: Οι αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού τοξικών οργανικών ενώσεων της επιτομής της EPA.

<b>TO-1</b>	<b>Τίτλος:</b> Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Tenax-Adsorption and Gas Chromatography (GC/MS).
	<b>Περιγραφή:</b> Προσρόφηση των οργανικών ενώσεων σε προσροφητικό υλικό Tenax, εκρόφιση στον αέριο χρωματογράφο και ανάλυση με GC/MS. <b>Εφαρμογή:</b> Πτητικές, μη-πολικές οργανικές ενώσεις με σημεία ζέσεως από 80-200°C.
<b>TO-2</b>	<b>Τίτλος:</b> Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air by Carbon Molecular Sieve Adsorption and Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS).
	<b>Περιγραφή:</b> Προσρόφηση σε μοριακά κόσκινα άνθρακα (carbon molecular sieves), εκρόφιση και ανάλυση με GC/MS. <b>Εφαρμογή:</b> Εξαιρετικά πτητικές, μη-πολικές οργανικές ενώσεις με σημεία ζέσεως από -15 ως 120°C.
<b>TO-3</b>	<b>Τίτλος:</b> Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration Techniques and Gas Chromatography with Flame Ionization end Elector Capture Detection.
	<b>Περιγραφή:</b> Χρησιμοποιεί κρυογενική συμπύκνωση των οργανικών ενώσεων του αέρα, διαβίβασή τους σε αέριο χρωματογράφο με θέρμανση. <b>Εφαρμογή:</b> Πτητικές, μη-πολικές οργανικές ενώσεις με σημεία ζέσεως από -10 ως 200°C
<b>TO-4</b>	<b>Τίτλος:</b> Determination of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Ambient Air.
	<b>Περιγραφή:</b> Δειγματοληψία σε φίλτρα γυάλινων ινών και αφρού πολυουρεθάνης, εκχύλιση με συσκευή Soxhlet και ανάλυση του υγρού εκχυλίσματος με αέριο χρωματογράφο και ανίχνευση με ECD. <b>Εφαρμογή:</b> Μικροβιοκτόνα
<b>TO-5</b>	<b>Τίτλος:</b> Determination of Aldehydes and Ketones in Ambient Air Using High Performance Liquid Chromatography (HPLC)
	<b>Περιγραφή:</b> Ρεύμα περιβαλλοντικού αέρα διέρχεται από υγρή παγίδα που περιέχει διάλυμα ουσίας που αντιδρά με τις αλδεύδες και κετόνες (υδροχλωρικό οξύ/ 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνη/ισοοκτάνιο). Μια πολύπλοκη διαδικασία εξατμίσεων, εκχυλίσεων και επαναδιαλύσεων φέρνει το δείγμα σε μορφή που μπορεί να αναλυθεί με HPLC.

	<b>Εφαρμογή:</b> Αλδεΐδες και κετόνες
<b>TO-6</b>	<b>Τίτλος:</b> Determination of Phosgene in Ambient Air Using High Performance Liquid Chromatography (HPLC).
	<b>Περιγραφή:</b> Ρεύμα περιβαλλοντικού αέρα διέρχεται από παγίδα που περιέχει διάλυμα ανιλίνης και τολουολίου. Γίνεται αλλαγή διαλύτη σε ακετονιτρίλιο και ανάλυση με HPLC.
	<b>Εφαρμογή:</b> Φωσγένιο
<b>TO-7</b>	<b>Τίτλος:</b> Determination of N-Nitrosodimethylamine in Ambient Air Using Gas Chromatography.
	<b>Περιγραφή:</b> Συλλογή σε σωλήνα δειγματοληψίας με υλικό Thermosorb/N, εκχύλιση με διχλωρομεθάνιο και ανάλυση με GC/MS.
	<b>Εφαρμογή:</b> N-Nitrosodimethylamine
<b>TO-8</b>	<b>Τίτλος:</b> Determination of Phenol and Methylphenols (Cresols) in Ambient Air Using High Performance Liquid Chromatography (HPLC).
	<b>Περιγραφή:</b> Ρεύμα περιβαλλοντικού αέρα διέρχεται από παγίδα που περιέχει διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, ανάλυση με HPLC αντιστρόφου φάσης.
	<b>Εφαρμογή:</b> Φαινόλη, κρεσόλες
<b>TO-9</b>	<b>Τίτλος:</b> Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs) in Ambient Air Using High Resolution Gas Chromatography/ High Resolution Mass Spectrometry.
	<b>Περιγραφή:</b> Συλλογή σε φίλτρο και φύσιγγα πολουρεθάνης, εκχύλιση με βενζόλιο και ανάλυση με GC/MS.
	<b>Εφαρμογή:</b> Διοξίνες/ φουράνια/ PCBs
<b>TO-10</b>	<b>Τίτλος:</b> Determination of Organochlorine Pesticides in Ambient Air Using Low Volume Polyurethane Foam (PUF) Sampling with Gas Chromatography/ Electron Capture Detector (GC/ECD).
	<b>Περιγραφή:</b> Συλλογή σε αφρό πολουρεθάνης, εκχύλιση με διάλυμα αιθέρα σε εξάνιο και ανάλυση του υγρού με GC.
	<b>Εφαρμογή:</b> Μικροβιοκτόνα
<b>TO-11</b>	<b>Τίτλος:</b> Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography.
	<b>Περιγραφή:</b> Συλλογή σε προσροφητικό υλικό silica gel επικαλυμμένο με DNPH, εκχύλιση με ακετονιτρίλιο και ανάλυση του εκχυλίσματος με HPLC.
	<b>Εφαρμογή:</b> Φορμαλδεΐδη (και άλλες κετόνες/ αλδεΐδες)
<b>TO-12</b>	<b>Τίτλος:</b> Determination of Nonmethane Organic Compounds (NMOC) in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration and Direct Flame Ionization (PDFID).
	<b>Περιγραφή:</b> Συλλογή με κρυογενική συμπύκνωση και μεταφορά στο αναλυτικό σύστημα.
	<b>Εφαρμογή:</b> Οργανικές ενώσεις εκτός μεθανίου
<b>TO-13</b>	<b>Τίτλος:</b> Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air Using Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS).

	<p><b>Περιγραφή:</b> Χρησιμοποιείται προσρόφηση των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων σε φίλτρα υλικού PUF (Polyurethane foam) ή XAD-2. Οι ουσίες εκχυλίζονται με κατάλληλο διαλύτη και το διάλυμα μετά από επεξεργασία αναλύεται με GC/MS.</p> <p><b>Εφαρμογή:</b> Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH).</p>
<b>TO-14</b>	<p><b>Τίτλος:</b> Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography.</p>
	<p><b>Περιγραφή:</b> Δειγματοληψία αέρα με φύλαξη σε κάνιστρα είτε σε υπο-ατμοσφαιρική είτε σε υψηλή πίεση. Άμεση ανάλυση με αέριο χρωματογράφο, μελέτη για την απόδοση διάφορων ανιχνευτών.</p> <p><b>Εφαρμογή:</b> Μη-πολικές πτητικές οργανικές ενώσεις</p>
<b>TO-15</b>	<p><b>Τίτλος:</b> Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS).</p>
	<p><b>Περιγραφή:</b> Δειγματοληψία αέρα με φύλαξη σε κάνιστρα είτε σε υπο-ατμοσφαιρική είτε σε υψηλή πίεση. Κατά το στάδιο της ανάλυσης ένα μέρος του όγκου του αέρα διαβιβάζεται σε μια κλίνη προσροφητικού υλικού και αυτή η παγίδα εκροφάται θερμικά.</p> <p><b>Εφαρμογή:</b> Πολικές/ μη-πολικές πτητικές οργανικές ενώσεις.</p>
<b>TO-16</b>	<p><b>Τίτλος:</b> Long-Path Open-Path Fourier Transform Infrared Monitoring of Atmospheric Gases</p>
	<p><b>Περιγραφή:</b> Μετρείται η απορρόφηση των ατμοσφαιρικών αερίων στην υπέρυθρη περιοχή από μια μεγάλη διαδρομή φωτός, της τάξης των εκατοντάδων m.</p> <p><b>Εφαρμογή:</b> Πτητικές οργανικές ενώσεις.</p>
<b>TO-17</b>	<p><b>Τίτλος:</b> Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes.</p>
	<p><b>Περιγραφή:</b> Δειγματοληψία πτητικών οργανικών ενώσεων με παγίδες προσροφητικού υλικού και θερμική εκρόφηση προς το σύστημα αέριας χρωματογραφίας.</p> <p><b>Εφαρμογή:</b> Πτητικές οργανικές ενώσεις.</p>

Από το σύνολο των μεθόδων ανάλυσης τοξικών οργανικών ενώσεων της επιτομής της EPA, υπάρχουν συγκεκριμένες που έχουν σαν ουσίες-στόχους είτε μια μόνο ουσία (TO-6 το φωσγένιο, TO-8 φαινόλη και κρεσόλες, TO-11 τη φορμαλδεΰδη) είτε μια μικρή ομάδα ουσιών (TO-4 και TO-10 τα ζιζανιοκτόνα, TO-5 αλδεΰδες και κετόνες, TO-9 διοξίνες, φουράνια, PCBs και η TO-13 τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες). Οι προσαρμοσμένες αυτές αναλύσεις έχουν συνήθως εξειδικευμένους τρόπους δειγματοληψίας, που εκμεταλλεύονται συγκεκριμένες χημικές ιδιότητες των μετρούμενων ουσιών και δεν είναι δυνατόν να εφαρμοσθούν σε τεχνολογίες που ζητούν τη μέτρηση μεγάλου εύρους ουσιών. Αυτοί οι εξειδικευμένοι τρόποι δειγματοληψίας καταλήγουν σε ένα υγρό φορέα που περιέχει εμπλουτισμένη ποσότητα από την ή τις ουσίες-στόχους από ποσότητα περιβαλλοντικού αέρα πάνω

από 100 mL. Είναι γεγονός ότι όλες οι μέθοδοι της EPA που παρουσιάζονται συμπεριλαμβάνουν βήματα προσυγκέντρωσης για να μπορούν να επιτευχθούν αρκετά χαμηλά όρια ανίχνευσης.

Σε ότι αφορά τις μεθόδους που αναλύουν ένα ευρύ φάσμα πτητικών οργανικών ενώσεων, αυτές ακολουθούν περισσότερο την εξέλιξη σε υλικά (κυρίως προσροφητικά και κάνιστρα) και λιγότερο την τεχνολογική εξέλιξη των οργάνων. Είναι χαρακτηριστικό ότι η πρώτη μέθοδος, TO-1, είναι κατάλληλη για την μέτρηση μη-πολικών πτητικών οργανικών ενώσεων γιατί συμβαδίζει χρονικά με την εμφάνιση του πρώτου προσροφητικού υλικού για χρωματογραφικούς σκοπούς, του Tenax. Μια άλλη αρχική εφαρμογή δειγματοληψίας προσροφητικού υλικού είναι αυτή της μεθόδου TO-2, των μοριακών κόσκινων άνθρακα που είναι κατάλληλο για οργανικές ενώσεις με μεγάλη πτητικότητα (ultra VOCs). Η μέθοδος TO-3 χρησιμοποιεί κρυογενική συμπύκνωση των πτητικών οργανικών μορίων ενός ρεύματος αέρα, η οποία έχει σημαντικά προβλήματα με την διαχείριση της υγρασίας και γι' αυτό το λόγο δεν έχει βγει νεώτερη έκδοση. Επίσης, εμφανίζονται μέθοδοι με την χρήση κανίστρων και μάλιστα σε διαδοχικές εκδόσεις (TO-14 & TO-15), με την ουσιαστική διαφορά ανάμεσά τους ότι στην τελευταία εφαρμόζεται το στάδιο της επανεστίασης των οργανικών ουσιών σε κλίνη προσροφητικού υλικού.

Η νεώτερη μέθοδος ανάλυσης πτητικών οργανικών ενώσεων ατμοσφαιρικού αέρα, η TO-17, εφαρμόζει τη δειγματοληψία σε σωλήνες προσροφητικού υλικού, έχοντας συμπεριλάβει όλα τα νέα προσροφητικά υλικά που είναι κατάλληλα για ορισμένες ομάδες ουσιών αλλά και όλη τη τεχνογνωσία από τις προηγούμενες μεθόδους.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΕΠΙΛΟΓΗ

### ΜΕΘΟΔΟΥ

Ο σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι να παρουσιάσει την τεκμηρίωση για την επιλογή της αναλυτικής μεθόδου, μετά τη βιβλιογραφική ανασκόπηση της τρέχουσας διατριβής. Η τεκμηρίωση αυτή γίνεται απαντώντας στα αρχικά κριτήρια που τέθηκαν για τα χαρακτηριστικά της μεθόδου. Επίσης, το κεφάλαιο αυτό έχει να διαπραγματευθεί μια από τις πιο κρίσιμες επιλογές της διατριβής που ήταν η κατασκευή και όχι η αγορά του οργάνου θερμικής εκρόφησης.

#### 3.1. Σκοπός της μεθόδου

Στη παράγραφο αυτή θα παρουσιασθούν οι αρχικές και ουσιαστικότερες τεχνικές επιλογές για την αναλυτική μέθοδο που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της εργασίας αυτής. Το σημείο εκκίνησης για τη ανάπτυξη μιας μεθόδου ήταν η οριοθέτηση των αναλυτικών σκοπών, που έπρεπε να εξυπηρετήσει. Ο συνδυασμός των προδιαγραφών αυτών με την κριτική θεώρηση της βιβλιογραφίας υπέδειξε τις βασικές τεχνικές επιλογές, που αναλύονται παρακάτω. Επίσης θα πρέπει να τονισθεί ότι οι τεχνικές επιλογές έλαβαν υπ' όψιν και τον διαθέσιμο εξοπλισμό του Εργαστηρίου Αναλυτικής και Ανόργανης Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

1. Η αναλυτική μέθοδος θα πρέπει να είναι ικανή να ταυτοποιεί και να ποσοτικοποιεί πτητικές οργανικές ενώσεις και μίγματά τους στον περιβαλλοντικό αέρα, ενός μεγάλου εύρους χημικής δομής και πτητικότητας, στην ιδανική περίπτωση, αν όχι όλες, τις περισσότερες πτητικές οργανικές ενώσεις.

Για να γίνει εφικτή η μέτρηση, που αφορά και ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) αλλά και ποσοτικοποίηση (ποσοτική ανάλυση) των περισσοτέρων, αν όχι όλων των πτητικών οργανικών ενώσεων, απαιτείται ένας ανιχνευτής που δεν ανιχνεύει εκλεκτικά (dedicated) μια ουσία ή μια ομάδα ουσιών, αλλά ανιχνευτής κατάλληλος για την

ανάλυση μεγάλου φάσματος των ουσιών. Με αυτό τον τρόπο αποκλείεται η κατασκευή οποιουδήποτε συστήματος αισθητήρων ή ηλεκτρονικών «μυτών». Επιπροσθέτως, η πολύ μεγάλη πιθανότητα ύπαρξης των πτητικών οργανικών ενώσεων σε μίγματα, παράγει την ανάγκη για χρήση κάποιας μορφής χρωματογραφικού διαχωρισμού τους, είτε σε αέρια είτε σε υγρή μορφή (GC ή HPLC). Το εργαστήριο που εκπονήθηκε η διδακτορική διατριβή διαθέτει όργανα που αντιπροσωπεύουν και τις δύο πιο δημοφιλείς μορφές της χρωματογραφίας, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Κρίθηκε προτιμητέα η αέρια χρωματογραφία και λόγω της φυσικής της κλίσης από πλευράς ανάλυσης ουσιών που βρίσκονται συνήθως στην αέρια φάση αλλά και λόγω της ύπαρξης του ανιχνευτή φασματομετρίας μάζας. Η φασματομετρία μάζας παρέχει τον ευκολότερο και συνεπώς γρηγορότερο ποιοτικό προσδιορισμό των μετρούμενων ουσιών. Το βασικό όργανο ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε είναι το σύστημα αέριας χρωματογραφίας/ φασματομετρίας μάζας HP 5890/5972 της εταιρείας Agilent Technologies (πρώην Hewlett Packard).

2. Η αναλυτική μέθοδος να είναι ικανή να δίνει απόκριση σε χημικές ουσίες σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση, της τάξης κάτω του ppb, στην ιδανική περίπτωση στην περιοχή των μερικών ppt. Επίσης, η δυνατότητα της μέτρησης της μεθόδου σε αυτά τα όρια ανίχνευσης να μην περιορίζει την γραμμική της περιοχή σε αυτές τις περιοχές συγκεντρώσεων αλλά να είναι ικανή να ποσοτικοποιεί ικανοποιητικά και ουσίες που βρίσκονται σε συγκεντρώσεις στα επίπεδα του ppb.

Ο σκοπός της μεθόδου για όσο το δυνατόν χαμηλότερα όρια ανίχνευσής της έχει τεθεί και λόγω της εφαρμογής της σε μετρήσεις πτητικών οργανικών ενώσεων που προέρχονται από την ανθρώπινη εκπονή και αναμένονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, αλλά και λόγω της επιδίωξης της ερευνητικής ομάδας του εργαστηρίου να κατασκευασθεί ένας ισχυρότατος αναλυτής πτητικών οργανικών ενώσεων και να λειτουργεί σε διάφορες εφαρμογές και μετά το πέρας της διδακτορικής διατριβής αυτής. Χαρακτηριστική τέτοια εφαρμογή είναι η μεταφορά της τεχνολογίας στο πεδίο, για επιτόπια χημική ανάλυση.

Σύμφωνα με την ανάλυση των δύο πρώτων κεφαλαίων η απαίτηση για πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης υποβάλλει την χρήση δειγματοληψίας των πτητικών οργανικών ενώσεων του αέρα με παγίδες προσροφητικού υλικού, για την

εκμετάλλευση της προσυγκέντρωσης που μπορεί να προσφέρει. Σε ότι αφορά τον τρόπο εκρόφησης των ουσιών είναι προτιμότερη η επιλογή της θερμικής εκρόφησης μιας και είναι μια τεχνική που δεν αραιώνει τις ουσίες που εκροφούνται, όπως η εκρόφηση διαλύτη.

Ανάλογα ευαίσθητη τεχνική δειγματοληψίας πτητικών οργανικών ενώσεων από αέρα είναι και η μικρο-εκχύλιση στερεάς κατάστασης (SPME), όπως αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 1, κάνοντας τη μια υποψήφια για να υιοθετηθεί για τις μετρήσεις της διδακτορικής διατριβής. Κύριο πλεονέκτημα, αν γίνει η επιλογή της SPME, είναι ότι δεν απαιτείται η αγορά ή η κατασκευή πρόσθετου εξοπλισμού στον υπάρχοντα του εργαστηρίου για να ολοκληρωθούν οι αναλύσεις VOCs.

**3.** Η αναλυτική μέθοδος απαιτείται να είναι ικανή να λαμβάνει μετρήσεις ή να εκτελεί αντιπροσωπευτική δειγματοληψία και εκτός εργαστηρίου στο πεδίο και με τον τρόπο αυτό να μπορεί να παράγει αποτελέσματα είδους και συγκέντρωσης χημικών ουσιών σε διάφορα σημεία του. Επιπροσθέτως, είναι απαραίτητο να χαρακτηρίζεται από ένα μεγάλο βαθμό κινητικότητας στο ίδιο το πεδίο, έτσι ώστε να μπορεί να παράγει μετρήσεις ή δείγματα των οποίων η χρονική διαφορά να είναι κάτω των 10 min. Με άλλα λόγια ζητείται μια αναλυτική μέθοδος που δεν απαιτεί χρονοβόρα επανατοποθέτησή της σε άλλο σημείο του πεδίου ώστε να εκτελέσει την επόμενη ανάλυση ή να πάρει το επόμενο δείγμα. Σε ιδανική κατάσταση η αναλυτική μέθοδος να μπορεί να κάνει και επί-τόπου αναλύσεις, δηλαδή το αποτέλεσμα της μέτρησης να παράγεται στο ίδιο το πεδίο.

Αν ο συλλογισμός ξεκινήσει από τον υψηλότερο στόχο, δηλαδή της δειγματοληψίας, ανάλυσης και παραγωγής αποτελεσμάτων στο ίδιο το πεδίο, η αναλυτική μέθοδος που θα επιλεγόταν είναι η αγορά και η χρήση ενός κινητού GC/MS από τα αρκετά ήδη υπάρχοντα που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 1.5. Είναι γεγονός ότι οι νεώτερες και πρωτότυπες τεχνικές αυτές είναι ικανές να προσφέρουν στον αναλυτή μια εξαιρετικά μεγάλη ελευθερία κινήσεων στο πεδίο, παράγοντας αποτελέσματα που δεν έχουν εμφανιστεί ξανά στη διεθνή βιβλιογραφία, όπως χάρτες συγκεντρώσεων σε ένα πεδίο, υπολογισμοί κλίσεων (gradient) συγκεντρώσεων στο πεδίο, έτσι ώστε να εντοπίζεται η πηγή (ή οι πηγές) που παράγει (ή παράγουν) συγκεκριμένα χημικά είδη. Εκτός αυτών, οι τεχνολογίες που παράγουν το αναλυτικό αποτέλεσμα πάνω στο πεδίο ή πλησίον του πεδίου και μάλιστα σε ελάχιστο χρονικό

διάστημα, ειδικά σε σύγκριση με αυτό που απαιτείται για τη μεταφορά του δείγματος στο πεδίο, είναι οι μοναδικές που είναι κατάλληλες για την λήψη ταχύτατων αποφάσεων που σχετίζονται με την τοξικότητα του πεδίου, όπως στη περίπτωση ενός χημικού ατυχήματος.

Στον αντίποδα των νεώτερων τεχνικών δειγματοληψίας και ανάλυσης πτητικών οργανικών ενώσεων περιβαλλοντικού αέρα είναι οι «κλασσικές» μέθοδοι όπως αυτές περιγράφονται στο κεφάλαιο 2. Είναι γεγονός ότι στερούνται των δυνατοτήτων πεδίου των κινητών τεχνικών αλλά δεν παύουν να μπορούν να παράγουν μετρήσεις χαρακτηρισμού πεδίου με την αντιπροσωπευτική δειγματοληψία αέρα και την μεταφορά των δειγμάτων στο εργαστήριο. Επίσης, ένας ενισχυτικός παράγοντας για την επιλογή μιας από τις «κλασσικές» τεχνικές είναι η επιλογή τους από τους διεθνείς οργανισμούς προτυποποίησης και η συνέχιση της χρήσης τους ως σήμερα.

4. Ζητείται η ρεαλιστική διαχείριση των οικονομικών πόρων του εργαστηρίου στο οποίο εκπονήθηκε η διδακτορική διατριβή αυτή. Συνεπώς η αναλυτική μέθοδος απαιτείται να εκμεταλλεύεται όσο το δυνατόν καλύτερα τον υπάρχοντα εξοπλισμό και τα υλικά που σχετίζονται με αεριοχρωματογραφικές εφαρμογές. Η αγορά νέου και πολυδάπανου εξοπλισμού, όπως για παράδειγμα ενός νέου αέριου χρωματογράφου ή ενός νέου GC/MS, ειδικά κατά τα στάδια της εκκίνησης της διδακτορικής διατριβής, ήταν μια δύσκολα πραγματοποιήσιμη λύση. Στην ιδεατή περίπτωση, η τεχνολογία ανάλυσης που θα επιλεγεί δεν θα κάνει αναγκαία την αγορά νέου εξοπλισμού, ειδικά σε ότι αφορά την βασική αναλυτική μονάδα.

Η ορθολογιστική διάθεση χρημάτων για την κατασκευή της αναλυτικής μεθόδου μέτρησης πτητικών οργανικών ενώσεων στον αέρα, ίσως είναι από τους μοναδικούς λόγους που συνηγορούν κατά της κατασκευής μιας τεχνικής που βασίζεται σε ένα κινητό GC/MS και ολοκληρώνει την αναλυτική διαδικασία επί τόπου. Η αγορά ενός εξ' ολοκλήρου νέου GC/MS, του οποίου το κόστος αυξάνεται σημαντικά λόγω των ειδικών μεταβολών του για να μπορεί να σταθεί αυτόνομα στο πεδίο, ήταν σε απαγορευτικά υψηλά επίπεδα.

Η μοναδική αναλυτική μέθοδος που δεν απαιτεί την κατασκευή ή την αγορά νέου εξοπλισμού, όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα, είναι η SPME, μιας και εκρόφηση από την ίνα που εκχυλίζει τις πτητικές οργανικές ενώσεις γίνεται σε ένα τυπικό

εισαγωγέα αέριου χρωματογράφου. Βέβαια, ανεξάρτητα από το μηδενικό αρχικό κόστος εξοπλισμού (που μπορεί να προσομοιαστεί με το κόστος εγκατάστασης), το κόστος των αναλωσίμων που απαιτεί (λειτουργικό κόστος) είναι αρκετά αυξημένο. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι με τιμές 2001, το κόστος για μια ίνα μικρό-εκχύλισης στερεάς κατάστασης είναι περίπου 10 φορές μεγαλύτερο από αυτό που απαιτείται για την αγορά ενός τυπικού σωλήνα δειγματοληψίας με προσροφητικό υλικό. Είναι γεγονός πάντως ότι από πλευρά κόστους η SPME είναι μια πολύ ελκυστική τεχνική που εξυπηρετεί το είδος των αναλύσεων που απαιτούνται.

Σε ότι αφορά το θέμα του κόστους η λύση της δειγματοληψίας με παγίδες προσροφητικού υλικού απαιτεί την αγορά ή την κατασκευή εξοπλισμού θερμικής εκρόφησης, ενώ παράλληλα για την δειγματοληψία απαιτείται και ένα αρκετά μικρότερο ποσό για την αγορά μιας σταθερής αντλίας δειγματοληψίας και των ίδιων των σωλήνων δειγματοληψίας. Σε καθαρά οικονομικούς όρους πλεονεκτεί της δειγματοληψίας με κάνιστρα, μιας και η μεταφορά των πτητικών οργανικών ενώσεων των κανίστρων απαιτεί παρόμοιο εξοπλισμό με αυτό της θερμικής εκρόφησης (κλίνη προσροφητικού υλικού, εξοπλισμός θέρμανσης και μεταφοράς στο GC/MS) ενώ τα ίδια τα κάνιστρα είναι αρκετά πιο ακριβά από τους σωλήνες δειγματοληψίας.

### 3.2. Επιλογή αναλυτικής μεθοδολογίας

Η επιλογή της αναλυτικής μεθόδου, για τον εντοπισμό και την ποσοτικοποίηση πτητικών οργανικών ενώσεων σε αέριο φορέα, έγινε με βάση της δυνατότητες και τα τεχνικά χαρακτηριστικά των διαθέσιμων μεθόδων που αναπτύχθηκαν στα πρώτα δύο κεφάλαια της εργασίας. Παράλληλα οι στόχοι της αναλυτικής μεθόδου που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο δίδουν τους περιορισμούς στην επιλογή, από ένα πράγματι ευρύ φάσμα διαθέσιμων μεθόδων. Στη παράγραφο αυτή αναλύεται ο συλλογισμός επιλογής, η οποία επιλογή είναι η **κατασκευή μονάδος που βασίζεται στην προσρόφηση των VOCs σε σωλήνες στερεού και ανάλυσή τους με θερμική εκρόφηση**. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η σύγκριση της επιλεγμένης μεθόδου με τις πιο «ανταγωνιστικές» της τεχνικές.

### 3.2.A. Η Μικροεκχύλιση Στερεάς Κατάστασης

Είναι γεγονός ότι από την παραπάνω ανάλυση ότι η μικρό-εκχύλιση στερεάς κατάστασης (SPME) πλεονεκτούσε σημαντικά από πλευράς κόστους μιας και δεν απαιτούσε την αγορά ή την κατασκευή νέου εξοπλισμού από αυτόν που υπήρχε στο εργαστήριο εκπόνησης της διατριβής. Ειδικότερα, αν συγκριθεί με τον αντίστοιχο εξοπλισμό που απαιτείται αν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος δειγματοληψίας με παγίδες προσροφητικού υλικού και θερμικής εκρόφησης, δηλαδή ο εκροφητής και πιθανότατα συνδυασμένος με κρυοπαγίδα, η SPME θα μπορούσε να κριθεί εξαιρετικά συμφέρουσα από οικονομική άποψη, πάντα. Επίσης, πρόσθετα πλεονεκτήματα της μεθόδου και αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι:

- Η συσκευή δειγματοληψίας είναι μικρού βάρους και μικρού όγκου και συνεπώς μπορεί να εκτελέσει και δειγματοληψία πεδίου.
- Η εκρόφηση δεν απαιτεί αντιδραστήρια ή διαλύτες.
- Η ευαισθησία της μεθόδου είναι αρκετά καλή.
- Η απόκριση στο GC/MS είναι τις περισσότερες φορές γραμμική με την συγκέντρωση των μετρούμενων ουσιών.
- Η απόδοση της μεθόδου είναι γενικά ανεξάρτητη από την υγρασία του περιβαλλοντικού αέρα, εκτός της περίπτωση των πολύ υψηλών επιπέδων σχετικής υγρασίας [2].

Από την άλλη πλευρά υπάρχουν σημαντικά μειονεκτήματα με κυριότερο την ανάγκη επίτευξης ισορροπίας των πτητικών οργανικών ενώσεων ανάμεσα στην αέρια φάση και την στερεή επικάλυψη της ίνας. Η ισορροπία αυτή μπορεί να γίνει αρκετά αργή για ουσίες με μικρή πτητικότητα (βλ. § 1.5.B), με αποτέλεσμα να υποεκτιμούνται οι συγκεντρώσεις αυτών των ουσιών από το αναλυτικό σύστημα. Ακόμη, ένας παράγοντας που μπορεί να παίζει ρόλο πάνω στην ισορροπία είναι η θερμοκρασία. Συνεπώς πρόκειται για μια μέθοδο δειγματοληψίας, της οποίας το ελέγχον στάδιο, η ισορροπία των VOCs ανάμεσα στη προσροφημένη και την αέρα φάση, μπορεί να επηρεαστεί από ένα σημαντικό αριθμό φυσικοχημικών παραμέτρων. Με αυτό τον τρόπο παράγονται συνθήκες μη-ικανοποιητικής αναπαραγωγιμότητας και σημαντικών διακυμάνσεων ακόμη και αν διαδοχικές μετρήσεις γίνονται με μικρή χρονική διαφορά.

Ένας ακόμη πρόσθετος παράγοντας που αναφέρεται ως μειονέκτημα της SPME είναι η χαμηλή σταθερότητα αποθήκευσης που παρουσιάζουν οι ουσίες που είναι προσροφημένες πάνω στις ίνες. Είναι χαρακτηριστικό ότι στη βιβλιογραφία ο χρόνος αποθήκευσης δειγμάτων σε ίνες SPME προτείνεται να είναι μικρότερος από 1 h, εκτός και αν οι ίνες τεθούν σε συνθήκες ψύξης. Άρα αυτή η χαμηλή σταθερότητα είναι μη-συμβατή με δειγματοληψία πεδίου και ανάλυση στο εργαστήριο, στην περίπτωση που το εργαστήριο απέχει από το πεδίο παραπάνω από 1 h, με οποιοδήποτε μέσο μεταφοράς. Ολοκληρώνοντας με τα μειονεκτήματα της SPME, αναφέρονται επίσης και ότι:

- Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται δεν μπορούν να έχουν την μορφή χρονικά σταθμισμένων συγκεντρώσεων (Time Weighted Average).
- Για την βαθμονόμηση του αναλυτή, απαιτούνται πρότυπα σε αέρια μορφή.
- Το σύνολο του δείγματος καταναλώνεται σε μια ανάλυση [2].

Όπως είναι ξεκάθαρο από την παραπάνω ανάλυση, η SPME, είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη εργαστηριακή μέθοδος, πολύ ισχυρή από αναλυτική σκοπιά και συμφέρουσα από οικονομική άποψη, αλλά από ότι φαίνεται δεν είναι εξαιρετικά εφαρμόσιμη σε αναλύσεις που έχουν να κάνουν με μη-ελεγχόμενες συνθήκες, όπως στην περίπτωση που το η δειγματοληψία γίνεται εκτός του εργαστηρίου. Γι' αυτό το λόγο εμφανίζεται στη βιβλιογραφία πάρα πολύ συχνά για αναλυτικά προβλήματα που διεκπεραιώνονται πλήρως στο εργαστήριο, ενώ παράλληλα δεν χρησιμοποιείται συχνά σε εφαρμογές πεδίου. Επίσης, είναι χαρακτηριστικό ότι δεν έχει υιοθετηθεί ακόμη από διεθνείς οργανισμούς ως πρότυπη μέθοδος δειγματοληψίας πτητικών οργανικών ενώσεων σε περιβαλλοντικό αέρα. Κατά την προσωπική άποψη του συγγραφέα αυτής της διατριβής είναι ότι η τεχνική αυτή είναι από τις πιο υποσχόμενες τεχνικές σε αυτό το πεδίο της αναλυτικής χημείας, μιας και έχει εμφανιστεί σχετικά πρόσφατα.

### **3.2.B. Κινητό GC/MS**

Η κατασκευή ή η αγορά ενός GC/MS, το οποίο είναι σχεδιασμένο έτσι ώστε να μπορεί να μεταφερθεί το ίδιο στο πεδίο για να ολοκληρώσει εκεί τις αναλύσεις πτητικών οργανικών ενώσεων σε αέρα, θα ήταν η πιο πρωτότυπη εφαρμογή που θα μπορούσε να γίνει κατά τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής αυτής. Είναι γεγονός

ότι η χημική ανάλυση πεδίου εξελίσσεται ταχύτατα, σε ένα ανεξάρτητο κλάδο της αναλυτικής χημείας.

Παρ' όλα αυτά, την χρονική περίοδο που η διδακτορική διατριβή αυτή, βρισκόταν στο στάδιο της επιλογής της μεθόδου, οι περιορισμοί που χαρακτηρίζουν αυτά τα όργανα σε ότι αφορά το κόστος, πρωταρχικά, ήταν δύσκολο να ξεπεραστούν. Από εκεί και πέρα, η βιβλιογραφία αναφέρει επίσης πιθανά προβλήματα σε ότι αφορά την σταθερότητα των οργάνων αυτών, τη δυσκολία βαθμονόμησης στο ίδιο το πεδίο αλλά και της τροφοδοσίας τους σε ηλεκτρικό ρεύμα [2].

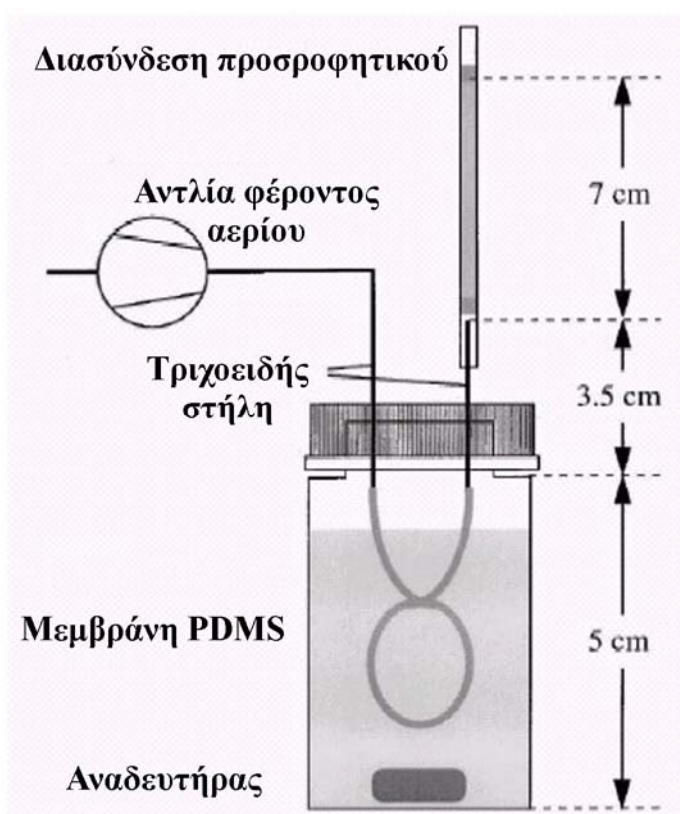
Η μέθοδος που προτιμήθηκε ανήκει στην κατηγορία που η δειγματοληψία γίνεται στο σημείο που ζητείται να γίνει η μέτρηση (για παράδειγμα ένα πεδίο) και το δείγμα μεταφέρεται στο εργαστήριο. Όπως αναφέρθηκε στη παράγραφο 2.5. αυτές οι τεχνικές, λόγω της χρήσης τους τουλάχιστον σε ολόκληρη την προηγούμενη δεκαετία, έχουν φτάσει να έχουν υιοθετηθεί από τους διεθνείς οργανισμούς σαν πρότυπες. Αυτή η πολύχρονη χρήση τους, από πρώτης απόψεως δείχνει να αποστέρει από αυτές τον όρο «πρωτότυπες».

Μια προσεκτική ματιά στη βιβλιογραφία δείχνει ότι οι περισσότερες από τις πρόσφατα εμφανιζόμενες ομάδες αναλυτικών μεθόδων, που εφαρμόζονται για την ανάλυση πτητικών οργανικών ενώσεων σε αέρα, συνδυάζουν το πρωτότυπο τεχνολογικά μέρος τους με τη δειγματοληψία των VOCs σε κλίνη προσροφητικού υλικού. Φαίνεται δηλαδή, ότι το πλεονέκτημα της προσυγκέντρωσης των VOCs στον σωλήνα δειγματοληψίας και η αύξηση ευαισθησίας που προσφέρει συνεχίζει και σήμερα να είναι αξιόπεραστο.

Μια χαρακτηριστική τέτοια εφαρμογή περιγράφεται στην εργασία των Dworzanski et al., οι οποίοι ανακατασκεύασαν μια συσκευή IMS (Ion-Mobility Mass Spectrometry – βλ. § 1.5.Γ.5) του στρατού των ΗΠΑ, που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ουσιών που σχετίζονται με χημικό πόλεμο, γνωστή ως CAM (Chemical Agent Monitor). Στην εφαρμογή αυτή έγινε η αντικατάσταση του εισαγωγέα μεμβράνης του CAM, με τον εισαγωγέα Enviroprobe, ο οποίος περιλαμβάνει και χρωματογραφική στήλη. Με αυτό τον τρόπο κατασκευάζεται ένα σύστημα GC/IMS το οποίο παρουσιάζει καλύτερη διαχωριστική ικανότητα, μεγαλύτερη δυναμική περιοχή και πιο γραμμική συμπεριφορά από το CAM. Για την επίτευξη εξαιρετικά χαμηλών ορίων ανίχνευσης, κάτω των 10 ppb, κατασκευάστηκε ένας προσυγκεντρωτής θερμικής εκρόφησης που συνδέεται πριν από το Enviroprobe στο συνολικό σύστημα του GC/IMS. Συνοπτικά, ο προσυγκεντρωτής αυτός αποτελείται από ένα βοροπυριτικό



γυάλινο σωλήνα εσωτερικής διαμέτρου 1,5 mm, στον οποίο έχει εισαχθεί ένα λεπτό φύλλο σιδηρομαγνητικού κράματος, το οποίο χαρακτηρίζεται από θερμοκρασία σημείου Curie των 315°C. Στο σωλήνα τοποθετείται προσροφητικό υλικό Tenax-TA (8 mg) ή Tenax-GR (15 mg) το οποίο ακινητοποιείται με υαλοβάμβακα. Αυτός ο σχηματισμός σωλήνα δειγματοληψίας περιβάλλεται από θέρμανση κεραμικού, ενώ υπάρχει επίσης ένα πηνίο επαγωγής υψηλών συχνοτήτων, το οποίο επιτρέπει υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης του φύλλου και συνεπώς του προσροφητικού υλικού, όπως ορίζεται από το σημείο Curie του μεταλλικού φύλλου. Οι εμπλουτισμένες προς ανάλυση ουσίες από τη στερεή φάση εκροφούνται θερμικά από την επαγόμενη θέρμανση, παρέχοντας με αυτό τον τρόπο: (α) την προθέρμανση του φέροντος αερίου, (β) την ταχύτερη θέρμανση του προσροφητικού υλικού και (γ) την εξάλειψη των κρύων σημείων με τη θέρμανση ανάμεσα στο προσροφητικό υλικό και την είσοδο του Enviroprobe (AVS) [32].



Εικόνα 3.1: Τυπικός σχηματισμός διασύνδεσης εκχύλισης μεμβράνης και σωλήνα προσροφητικού υλικού.

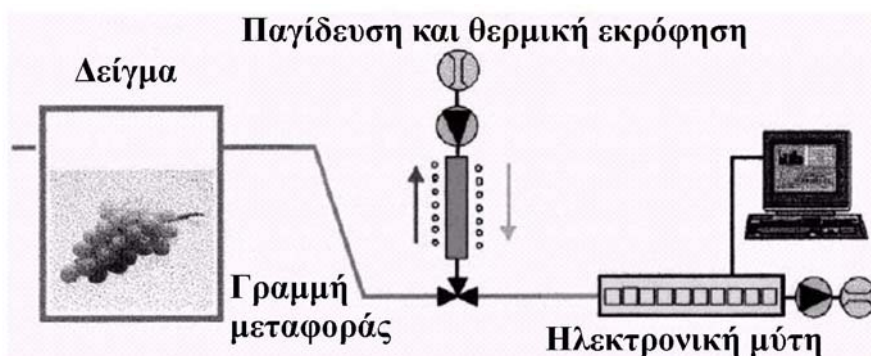
Οι εταιρείες που παράγουν και διαθέτουν εμπορικά κινητά GC/MS, συμπεριλαμβάνουν ανεξάρτητα στελέχη (modules) εισαγωγής στον αναλυτή με θερμική εκρόφηση. Οι ερευνητές του Πανεπιστημίου του Αμβούργου, οι οποίοι

χρησιμοποιούν και εξελίσσουν το κινητό GC/MS της εταιρείας Bruker, αναφέρουν αρκετά συχνά τη δυνατότητα της θερμικής εκρόφησης για την προετοιμασία δειγμάτων είτε αέρα, είτε υγρών (με υγρή ένεση πάνω στο προσροφητικό υλικό) [76]. Επίσης, ενδιαφέρον παρουσιάζει η εργασία των ερευνητών αυτών στο συνδυασμό παγίδευσης των πτητικών οργανικών ενώσεων σε κλίνη προσροφητικού υλικού με την εκχύλιση μεμβράνης (βλ. § 1.5.Γ.1). Η μεταφορά των οργανικών μορίων μιας ρευστής φάσης (αέριο ή υγρό) προς την αέρια φάση φέροντος αερίου, διαμέσου μιας ήμι-περατής μεμβράνης, εξαρτάται κινητικά από αρκετά στάδια συνεχών διαλυτοποιήσεων και μεταφοράς μάζας λόγω διάχυσης. Στη βιβλιογραφία η συνολική κινητική της διεργασίας έχει μελετηθεί αρκετά, κυρίως για τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μεμβράνες (π.χ. Poly-dimethylsiloxane, *PDMS*) και για τις πιο ευρέως διαδεδομένες διαστάσεις τους [77]. Με αυτό τον τρόπο παράγονται οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας της μεμβράνης και συνεπώς καταλήγουν στη καλύτερη ευαισθησία ενός φασματομέτρου μάζας που χρησιμοποιεί εισαγωγέα μεμβράνης. Η χρήση διασύνδεσης ανάμεσα στη μεμβράνη και ενός σωλήνα με προσροφητικό υλικό, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1. (εφαρμογή μέτρησης VOCs σε υγρό φορέα), προσφέρει ένα δεύτερο βήμα εμπλουτισμού των πτητικών οργανικών ενώσεων μετά την εκχύλιση μεμβράνης, για ακόμη καλύτερα όρια ανίχνευσης [78].

Άλλη μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή, που ανήκει στις πρωτότυπες εφαρμογές μετρήσεων πτητικών οργανικών ενώσεων σε αέριο φορέα και χρησιμοποιεί δειγματοληψία σε σωλήνα προσροφητικού υλικού και θερμική εκρόφηση είναι αυτή των Yamamoto et. al. Πρόκειται για ένα αυτοματοποιημένο σύστημα δειγματοληψίας αέρα εξωτερικών χώρων, που βασίζεται όμως στη μεταφορά του αέρα σε εργαστηριακό χώρο με χρήση αντλίας. Οι ίδιοι οι ερευνητές τονίζουν ότι επέλεξαν την χρήση προσροφητικής κλίνης λόγω της επιδίωξής τους να ανιχνεύσουν πτητικές οργανικές ενώσεις σε επίπεδα ppb-pppt. Επιλέχθηκε κλίνη στερεού με τρία διαφορετικά προσροφητικά υλικά, έτσι ώστε να καλυφθεί το μεγαλύτερο μέρος πτητικών οργανικών ενώσεων (υδρόφιλες-υδρόφοβες, χαμηλής-υψηλής πτητικότητας). Η αυτόματη εναλλαγή του συστήματος στις διάφορες φάσεις λειτουργίας του, δειγματοληψία, εκρόφηση, εισαγωγή στον αέριο χρωματογράφο, γίνεται με την χρήση χειρισμού περιστροφικών βαλβίδων [79].

Τέλος, θα περιγραφεί μια ακόμη εφαρμογή η οποία υποδεικνύει τις μοναδικές αναλυτικές δυνατότητες της δειγματοληψίας αερίων με παγίδες προσροφητικού υλικού, σε ότι αφορά την προσυγκέντρωση που μπορεί να επιτύχει. Βασική της ιδέα

είναι η βελτίωση ηλεκτρονικών μυτών (electronic noses), δηλαδή συστοιχιών αισθητήρων, με την προσθήκη ενός σταδίου προσυγκέντρωσης των πτητικών οργανικών ουσιών πριν την ανίχνευση και ταυτοποίησή τους από τους αισθητήρες. Η διάταξη του συστήματος αυτού φαίνεται στην εικόνα 3.2. Στόχος είναι η αύξηση της ευαισθησίας των ηλεκτρονικών μυτών και η εξάλειψη των φαινομένων της παρεμπόδισης της λειτουργίας τους από τα κυριότερα συστατικά του δείγματος τα οποία όμως δεν επιδρούν σε παράγοντες όπως η γεύση και η οσμή. Το αυτοματοποιημένο αυτό σύστημα, έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς σε μετρήσεις VOCs που εκλύονται από τρόφιμα, με όρια ανίχνευσης που φτάνουν τα 10-100 ppb, ανάλογα με την ουσία που μετριέται [80].



Εικόνα 3.2: Διάγραμμα ροής του συστήματος της παγίδας προσροφητικού με την ηλεκτρονική μύτη.

### 3.3. Δυνατότητες και περιορισμοί της επιλεγμένης αναλυτικής μεθόδου

Οι βασικές αρχές, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του προσδιορισμού πτητικών οργανικών ενώσεων σε αέρα με δειγματοληψία προσρόφησης σε στερεό υλικού και ανάλυση με θερμική εκρόφιση έχουν αναλυθεί στο κεφάλαιο 2, στη παράγραφο 2.4.B. Σε αυτό το σημείο της ανάπτυξης της παρούσας διδακτορικής διατριβής ανακεφαλαιώνονται οι δυνατότητες και οι περιορισμοί της μεθόδου, όπως αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία, δίνοντας με αυτό τον τρόπο μια ξεκάθαρη εικόνα για την μέθοδο που επιλέχθηκε και την διάταξη που κατασκευάστηκε.

→ Η θερμική εκρόφιση είναι η καταλληλότερη για τις παρακάτω εφαρμογές δειγματοληψίας:

1. Όταν ζητούνται πληροφορίες που αφορούν τη χωρική κατανομή χημικών ουσιών στην ατμόσφαιρα ενός πεδίου.
2. Όταν ζητούνται δείγματα, για μετρήσεις ανθρώπινης έκθεσης σε κάποια ουσία.
3. Όταν πολύπλοκα δείγματα μιγμάτων οργανικών ουσιών πρέπει να διαχωρίζονται και συνεπώς αναλύονται καλύτερα με ανάλυση «πάγκου» εργαστηρίου.
4. Όταν απαιτούνται μετρήσεις μακράς διάρκειας, όπως στη περίπτωση του προσδιορισμού χρονικά σταθμισμένων συγκεντρώσεων (TWA) [2].

➔ Σαν μέθοδος είναι κατάλληλη για τη μέτρηση όλων των πτητικών οργανικών ενώσεων και μάλιστα σε επίπεδα συγκέντρωσης στη περιοχή ή ακόμη κάτω του ppb. Η εμπορική διαθεσιμότητα αρκετών προσροφητικών υλικών προσφέρει την επιλογή αυτών που εξυπηρετούν τους στόχους της ανάλυσης, ακόμη και για ουσίες όπως οι πολικές οργανικές ενώσεις ή ακόμη και οι ημι-πτητικές οργανικές ενώσεις. Οι μοναδικές εξαιρέσεις αυτού του κανόνα είναι [58]:

1. Οι εξαιρετικά υψηλής πτητικότητας υδρογονάνθρακες ( $C_1$  ή  $C_2$ ) είναι προτιμότερο να αναλύονται με δειγματοληψία κανίστρων.
2. Οι ουσίες που είναι πολύ χημικά ενεργές για μια τυπική αεριοχρωματογραφική ανάλυση ή με μικρή σταθερότητα πάνω στα προσροφητικά υλικά (τυπικά παραδείγματα είναι τα ανηγμένα αέρια θείου –  $H_2S$ ,  $CS_2$ , μερκαπτάνες) [2].

➔ Η ανάλυση των ουσιών-στόχων, είναι δυνατόν να μην επηρεαστεί από την υγρασία του περιβαλλοντικού αέρα, μιας και η μέθοδος δίνει την δυνατότητα της διαχείρισης των υδρατμών. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση προσροφητικών υλικών με υδρόφοβο χαρακτήρα (για να επιτευχθεί έκλυση του νερού κατά το στάδιο της δειγματοληψίας), με τη ξήρανση του σωλήνα δειγματοληψίας με διαβίβαση ξηρού φέροντος αερίου (dry purge), αλλά και με το διαχωρισμό του δείγματος κατά το στάδιο της ανάλυσης.

➔ Υπάρχει μεγάλη εμπορική διαθεσιμότητα συστημάτων θερμικής εκρόφησης για την απελευθέρωση των προσροφημένων ουσιών στο αναλυτικό σύστημα, ενώ παράλληλα η βιβλιογραφία εμφανίζει μια πολύ μεγάλη ποσότητα εργασιών

όχι μόνο πάνω στη χρήση της τεχνικής αυτής και των αντίστοιχων εμπορικών συστημάτων, αλλά και στην ανάπτυξη ιδιοκατασκευών εξοπλισμού θερμικής εκρόφησης [58].

Σε ότι αφορά τους περιορισμούς της μεθόδου, οι ουσιαστικότεροι που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι οι εξής:

➔ Το βασικό μειονέκτημα της διαδικασίας δειγματοληψίας προσροφητικού υλικού είναι ότι δεν είναι μια τεχνική πραγματικού χρόνου. Για να καλυφθεί, κατά κάποιο τρόπο, η ανάλυση της χρονικής εξέλιξης ενός φαινομένου, είναι πιθανό να λαμβάνονται δείγματα περιβαλλοντικού αέρα σε μια μακρά χρονική περίοδο, με τη λήψη δειγμάτων ανά σύντομα χρονικά διαστήματα (π.χ. 5 min), ενώ παράλληλα ένας αυτοματοποιημένος εξοπλισμός να αναλύει ένα σωλήνα την ώρα που γίνεται δειγματοληψία με ένα άλλο (όπως η εργασία που περιγράφηκε στη § 3.2.B). Παρ' όλα αυτά και στη περίπτωση αυτή η τεχνική συνεχίζει να μην είναι μέθοδος, **ούτε** σχεδόν-πραγματικού χρόνου (near-real time) [2].

➔ Εκτός των περιορισμών στις προαναφερθείσες κατηγορίες πτητικών οργανικών ενώσεων, δεν μπορούν να αναλυθούν επίσης ανόργανες ουσίες όπως τα οξείδια του άνθρακα, του αζώτου και του θείου και άλλα μόνιμα αέρια. Οι μοναδικές εξαιρέσεις είναι τα CS<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>O [58].

### **3.4. Η επιλογή της κατασκευής του απαιτούμενου εξοπλισμού της θερμικής εκρόφησης**

Έχει ήδη αναφερθεί στη παράγραφο 3.1., ότι στο ξεκίνημα της διατριβής αυτής στο εργαστήριο, όπου εκπονήθηκε, υπήρχε μόνο ο βασικός αναλυτικός εξοπλισμός των πτητικών οργανικών ενώσεων δηλαδή ένα GC/MS, το μοντέλο HP 5890 GC/ HP 5972 MSD, της Agilent Technologies (πρώην Hewlett Packard). Συνεπώς, για να γίνει πραγματικότητα η μέθοδος ανάλυσης VOCs, που βασίζεται στη δειγματοληψία τους σε σωλήνα προσροφητικού στερεού, απαιτείται η αγορά ή η κατασκευή εξοπλισμού θερμικής εκρόφησης. Επιπροσθέτως, αυτός ο εξοπλισμός θερμικής εκρόφησης θα πρέπει να φέρει και στάδιο επανεστίασης των ουσιών, πριν την εισαγωγή τους στο

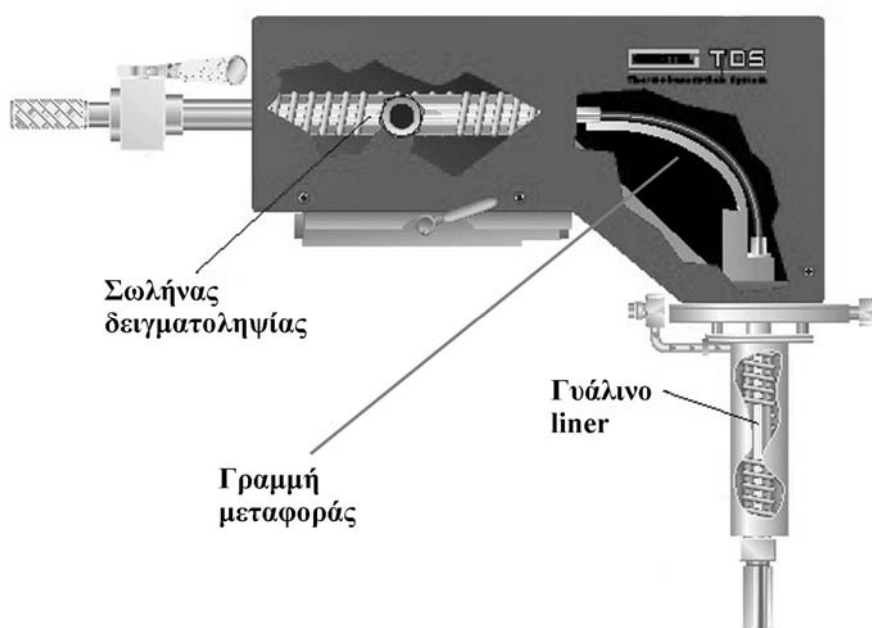
GC/MS για καλύτερα αναλυτικά αποτελέσματα. Η ευκολότερη και γρηγορότερη λύση ήταν η αγορά έτοιμου εξοπλισμού θερμικής εκρόφησης. Η έρευνα αγοράς που έγινε για τέτοιες εμπορικά διαθέσιμες τεχνολογίες, φαίνεται στην επόμενη παράγραφο.

### 3.4.A. Οι εμπορικά διαθέσιμοι εισαγωγείς θερμικής εκρόφησης

Σε αυτό το σημείο ακολουθεί μια συνοπτική παρουσίαση των εμπορικά διαθέσιμων συστημάτων θερμικής εκρόφησης, ενώ στη παράγραφο 3.4.B είναι τοποθετημένος ένας συγκριτικός πίνακας με τις τεχνικές προδιαγραφές όλων των συστημάτων που παρουσιάστηκαν.

#### 3.4.A.1. Το TDS 2 της εταιρείας Gerstel ([www.gerstel.com](http://www.gerstel.com))

Ο εισαγωγέας θερμικής εκρόφησης TDS 2 της γερμανικής εταιρείας Gerstel είναι ένα σύστημα το οποίο λαμβάνει συνεπώς όλο και περισσότερη προσοχή από την επιστημονική κοινότητα, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του και των πλεονεκτημάτων του. Πρόκειται για μια κατασκευή η οποία φέρει το μοναδικό χαρακτηριστικό του οριζόντιου σχεδιασμού, έτσι ώστε να μπορεί να γίνει θερμική εκχύλιση και στερεών ουσιών, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.3.



Εικόνα 3.3: Ο σχεδιασμός του συστήματος TDS 2 της εταιρείας Gerstel

Τοποθετείται πάνω στον αέριο χρωματογράφο και απαιτεί την χρήση εισαγωγέα τύπου Programmable Temperature Vaporization (PTV) για να επιτευχθεί η μεταφορά των ουσιών στο αναλυτικό σύστημα. Ο τύπος του PTV ονομάζεται από τον οίκο ως ψυχόμενο σύστημα εισαγωγής (Cooled Injection System – CIS), το οποίο λειτουργεί και σαν κρυογενική παγίδα επανεστίασης. Οι ουσίες συμπυκνώνονται σε *liner* του εισαγωγέα και όχι πάνω σε τριχοειδή στήλη, πριν εισαχθούν στον αέριο χρωματογράφο στη μορφή λεπτού παλμού. Το σύστημα δέχεται κρυογενικά αέρια υγρό άζωτο και υγρό CO<sub>2</sub>, ενώ επίσης διατίθεται και με θερμοηλεκτρικό σύστημα ψύξης Peltier, έτσι ώστε να μην απαιτείται η κατανάλωση ακριβών ψυκτικών αερίων. Η γραμμή μεταφοράς των ουσιών είναι πολύ μικρότερη με αυτή άλλων συστημάτων (15 cm), για να βελτιστοποιηθεί η μεταφορά με την ελάχιστη έκθεση τους στις υψηλές θερμοκρασίες που συνήθως απαντώνται στις γραμμές μεταφοράς. Θα πρέπει να αναφερθεί επίσης η δυνατότητα εισαγωγής των ουσιών στη στήλη του αέριου χρωματογράφου, είτε με διαχωρισμό (split) είτε χωρίς διαχωρισμό δείγματος (splitless injection). Το σύστημα διατίθεται σε έκδοση που ελέγχεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή, με την βοήθεια κατάλληλου λογισμικού, ενώ μπορεί να συνδυαστεί με αυτόματο δειγματολήπτη (autosampler) για την λειτουργία του, σε πολλαπλά δείγματα, χωρίς την ανθρώπινη επίβλεψη.

#### **3.4.A.2. Το ACEM 900 της εταιρείας CDS – Dynatherm ([www.dynatherm.com](http://www.dynatherm.com))**

Το ACEM 900 είναι το βασικό σύστημα, στο οποίο προστίθεται ανεξάρτητα στελέχη (modules) για να συνδυαστεί η προσρόφηση του δείγματος και η θερμική εκρόφηση με το σύστημα αέριας χρωματογραφίας, για να μπορούν να επιτευχθούν αναλύσεις παρακολούθησης αέρα. Το ιδιαίτερο του συστήματος αυτού είναι ότι μπορεί να δεχθεί δείγματα από μια αντλία κενού (on-line δειγματοληψία), κάνιστρα που λειτουργούν με δειγματοληψία υπερπίεσης, φιάλες με πρότυπα ή ακόμη μπορεί να συνδυαστεί με ένα όργανο απομάκρυνσης και παγίδευσης (Purge and Trap) για αναλύσεις υγρών.

Η μεταφορά των ουσιών γίνεται με θερμαινόμενη γραμμή μεταφοράς, τυπικού μήκους 1,2m, η οποία μπορεί να θερμοστατείται μέχρι τους 275°C. Η γραμμή μεταφοράς απαιτεί τη σύνδεσή της σε τυπικό εισαγωγέα αέριου χρωματογράφου και συνεπώς την κατάληψή του. Η εναλλαγή ανάμεσα στις φάσεις λειτουργίας του θερμικού εκροφητή (δειγματοληψία, ξήρανση σωλήνα δειγματοληψίας, εκρόφηση, θέρμανση παγίδας επανεστίασης και εισαγωγή στον αέριο χρωματογράφο) γίνεται με

την λειτουργία μιας περιστροφικής βαλβίδας 8-θυρών, η οποία έχει τοποθετηθεί σε θερμοστατούμενο θάλαμο. Εκτός αυτών, η παγίδα επανεστίασης δεν απαιτεί ψύξη από κρυογενικό υγρό αλλά μπορεί να λειτουργεί ικανοποιητικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, λόγω του ειδικού σχεδιασμού της από μια τριχοειδή στήλη που περιέχει προσροφητικό υλικό.



Εικόνα 3.4: Η εξωτερική όψη του συστήματος ACEM 900 της εταιρείας Dynatherm.

Η εισαγωγή στον αέριο χρωματογράφο μπορεί να γίνει χωρίς διαχωρισμό δείγματος και με διαχωρισμό αλλά με περιορισμένες επιλογές λόγω διαχωρισμού ως και 9:1. Ο έλεγχος του θερμικού εκροφητή γίνεται με πλήκτρα που βρίσκονται στη πρόσοψή του, αλλά υπάρχει και η δυνατότητα μεταβολής των λειτουργικών παραμέτρων του από ηλεκτρονικό υπολογιστή και λογισμικό διαμέσου της θύρας RS232.

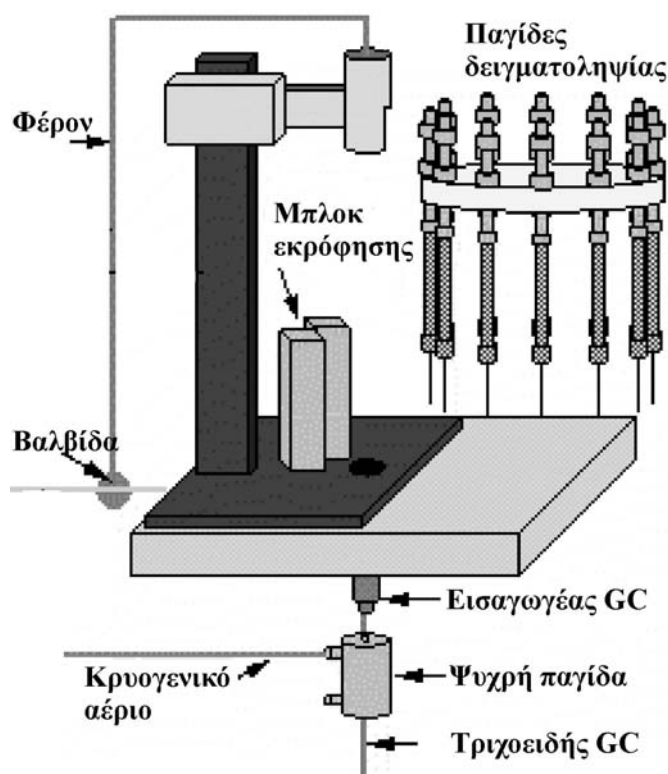
### 3.4.A.3. Το Autodesorb της εταιρείας SIS ([www.sisweb.com](http://www.sisweb.com))

Το σύστημα με το εμπορικό όνομα “Autodesorb” της εταιρείας SIS, πρακτικά αποτελείται από 2 διαφορετικά μέρη, το μέρος της θερμικής εκρόφησης το οποίο είναι εκτός του φούρνου του αέριου χρωματογράφου και το κομμάτι της ψυχρής παγίδας που βρίσκεται μέσα σε αυτόν. Είναι σχεδιασμένο να τοποθετείται πάνω στον αέριο χρωματογράφο, καταλαμβάνοντας ένα εισαγωγέα (inlet) και το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του είναι ότι δεν φέρει οποιαδήποτε γραμμή μεταφοράς και συνεπώς



το μήκος του μονοπατιού των ουσιών είναι αρκετά μικρότερο από τα υπόλοιπα. Η συγκεκριμένη επιλογή, σύμφωνα με τους κατασκευαστές του συστήματος, έγινε για να εξαλειφθούν φαινόμενα αποικοδόμησης των ουσιών κατά το πέρασμά τους από το θερμικό εκροφητή.

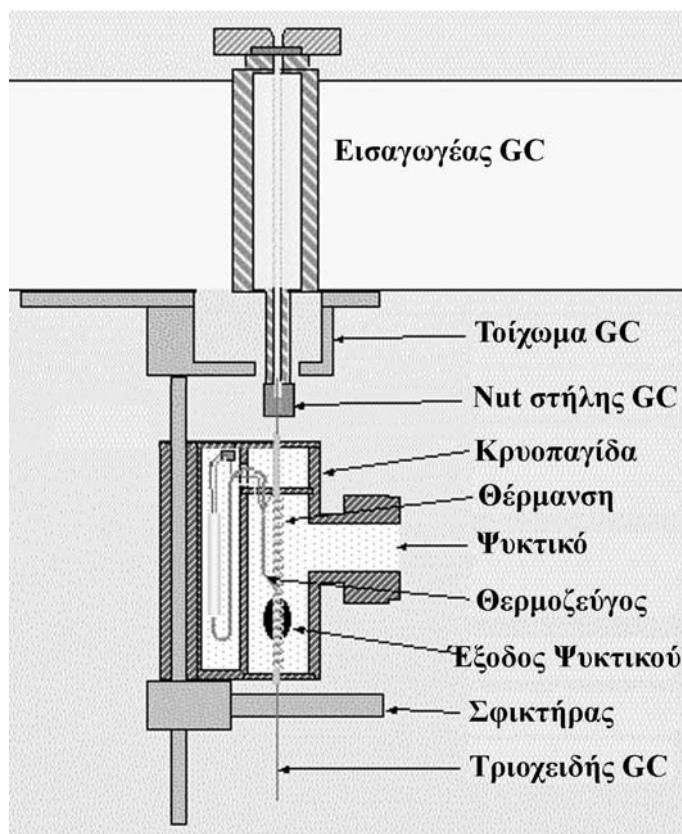
Η θερμική εκρόφηση των σωλήνων δειγματοληψίας, απαιτεί την προσαρμογή σε αυτούς ενός άκρου με βελόνα, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.5. Αυτή η βελόνα διαπερνά το *septum* του εισαγωγέα του GC, κατά το στάδιο της θερμικής εκρόφησης, μεταφέροντας τις ουσίες προς τη ψυχρή παγίδα. Ο θερμικός εκροφητής μπορεί να αναλύσει αυτοματοποιημένα ως και 12 σωλήνες δειγματοληψίας, με τη χρήση του ιδιότυπου συστήματος αυτόματου δειγματολήπτη, που φαίνεται στην εικόνα 3.5.



Εικόνα 3.5: Διαγραμματική απεικόνιση του σχεδιασμού του συστήματος θερμικής εκρόφησης Autodesorb της εταιρείας SIS.

Η επανεστίαση των εκροφημένων ουσιών γίνεται πάνω στη κεφαλή της στήλης του αέριου χρωματογράφου, με τη βοήθεια του μέρους της ψυχρής παγίδευσης το οποίο απεικονίζεται στο σχήμα 3.6. Ο σχεδιασμός του δεν μπορεί να θεωρηθεί εξαιρετικά ιδιαίτερος, αλλά αυτό που πρέπει να τονισθεί είναι ότι αν και καταλαμβάνεται ο εισαγωγέας του GC, η επιλογή της ψυχρής παγίδευσης στη κεφαλή της τριχοειδής στήλης περιορίζει σημαντικά τη συνολική ροή που περνά μέσα από το συνολικό σύστημα άρα και αυτή της θερμικής εκρόφησης. Επίσης, από τις

λεπτομέρειες που παρουσιάζουν οι κατασκευαστές στο επίσημο δικτυακό τόπο τους, δεν φαίνεται να υπάρχει η δυνατότητα διαχείρισης της υγρασίας που ενδέχεται να περιλαμβάνουν οι σωλήνες δειγματοληψίας, και συνεπώς όλο το ποσό του νερού θα περάσει στη στήλη του αέριου χρωματογράφου.



Εικόνα 3.6: Ο σχεδιασμός της κρυογενικής παγίδας του συστήματος Autodesorb.

Ο έλεγχος του συστήματος γίνεται μέσω λογισμικού, το οποίο επικοινωνεί με το σύστημα της θερμικής εκρόφησης με πρωτόκολλο RS-232. Το λογισμικό που διατίθεται από τη κατασκευάστρια εταιρεία, μπορεί να συνδεθεί με τα αντίστοιχα που διατίθενται από την Agilent Technologies (πρώην Hewlett Packard) για τη χρήση συστημάτων GC ή GC/MS.

#### 3.4.A.4. Το AEROTrap 6000 της εταιρείας Tekmar ([www.tekmar.com](http://www.tekmar.com))

Για τον θερμικό εκροφητή AEROTrap 6000 της εταιρείας Tekmar, είναι διαθέσιμες οι λιγότερες πληροφορίες, πάνω στο σχεδιασμό του και τις προδιαγραφές του, λόγω των ελλιπών στοιχείων που παρέχει η κατασκευάστρια εταιρεία στον επίσημο δικτυακό τόπο της. Μόνο από τη διαθέσιμη εικόνα που δίνεται (εικόνα 3.7) είναι ξεκάθαρο ότι πρόκειται για ένα σύστημα που «στέκεται» δίπλα στον αέριο χρωματογράφο και μεταφέρει τις ουσίες που εκροφούνται με γραμμική μεταφοράς.

Από την πλευρά της κατασκευής, οι ιδιαιτερότητες που περιλαμβάνει είναι η χρήση σωληνώσεων από υλικό SilcoSteel, για την ελαχιστοποίηση τυχόν επιμολύνσεων και μεταφοράς ουσιών στην επόμενη μέτρηση (carryover) από τις συνεχείς μετρήσεις, αλλά και ένα θερμαινόμενο σύστημα ελέγχου υγρασίας, πάντα σύμφωνα με τους κατασκευαστές. Η διαδικασία της εκρόφησης, εκμεταλλευόμενη το σύστημα ελέγχου της υγρασίας, περιλαμβάνει ένα βήμα συνολικής απομάκρυνσης του περιεχόμενου νερού των σωλήνων δειγματοληψίας.



Εικόνα 3.7: Η εξωτερική όψη του θερμικού εκροφητή AEROTrap 6000 της εταιρείας Tekmar.

Επίσης, αναφέρεται ότι ο θερμικός εκροφητής αυτός περιλαμβάνει και βήμα κρυογενικής συμπύκνωσης και επανεστίασης, με μια εσωτερική παγίδα η οποία λειτουργεί με γυάλινα σφαιρίδια (glass bead internal trap). Προσόν αυτής της παγίδας είναι η χαμηλή κατανάλωση ψυκτικού υγρού, μιας και αναφέρεται ότι μπορούν να εκτελεσθούν πάνω από 60 αναλύσεις με ένα δοχείο Dewar των 160 L. Τέλος, αξιοσημείωτη είναι η συσκευή ελέγχου του οργάνου, η οποία είναι φορητή στο ένα ανθρώπινο χέρι, ενώ το ίδιο το σύστημα είναι ικανό να ελεγχθεί και από ηλεκτρονικό υπολογιστή με το κατάλληλο λογισμικό.

### 3.4.B. Ανακεφαλαίωση τεχνικών προδιαγραφών εμπορικών συστημάτων θερμικής εκρόφησης.

Προδιαγραφή	TDS 2	ACEM 900	Autodesorb	AEROTrap 6000
Θέση	Πάνω σε GC	Δίπλα σε GC	Πάνω σε GC	Δίπλα σε GC
Έλεγχος	H/Y	Πλήκτρα ή H/Y (RS 232)	H/Y (RS 232)	Φορητός εκλεκτής ή H/Y
Βάρος (kg)	5,5	11,3	-	-
Θερμική Εκρόφηση				
Εύρος Θερμοκρασιών (περιβάλλον – μέγιστη °C)	400	375	450	420
Εύρος Ροής (mL min <sup>-1</sup> )	1- 400	5-35 (capillaries) 1-5 (MSD) 10-80 (packed)	- (ροή στήλης GC)	-
Ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας (°C min <sup>-1</sup> )	-	1000	100	-
Διαστάσεις σωλήνων (μήκος – id – od) mm	177,8 x 4 x 6	114,3 x 4 x 6	101,6 x 3	¼" ή ½" x 7" ¼ x 3,5 με 4,5"
Autosampler	✓	✓	✓	✗
Παγίδα επανεστίασης	✓	✓	✓	✓
Θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας (°C)	-50 - 400 (Cooling gas) 10 - 400 (Peltier)	375	-70 (LCO <sub>2</sub> ) -180 (LN <sub>2</sub> )	Ως 420
Ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας (°C min <sup>-1</sup> )	-	900	400 - 1000	-
Διασύνδεση με GC				
Είδος	Άμεσα μέσω συστήματος εισαγωγής	Γραμμή μεταφοράς ¼" od θερμαινόμενη ως 275°C	Άμεσα μέσω συστήματος εισαγωγής	Γραμμή μεταφοράς
Δυνατότητα Split/splitless	✓	✓	✗	-
Κατάληψη injector	✓	✓	✓	✓
Πρόσθετα χαρακτηριστικά				
Στάδιο ξήρανσης σωλήνων	✓	✓	✗	✓

### 3.4.Γ. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της κατασκευής του συστήματος θερμικής εκρόφησης

Η επιλογή της κατασκευής και όχι της αγοράς, του συστήματος εισαγωγής στον αέριο χρωματογράφο των οργανικών πτητικών ενώσεων οι οποίες εκροφούνται θερμικά, ήταν το αποτέλεσμα επιλογών, οι οποίες δεν βασίζονται αποκλειστικά στην οικονομική πλευρά του θέματος. Αποτέλεσε την αρχική εργασία έτσι ώστε να δημιουργηθεί το πρώτο βήμα της παραγωγής τεχνογνωσίας λύσεων πεδίου. Ουσιαστικά κρίθηκε ότι η ίδια η διαδικασία της κατασκευής παράγει από μόνη της γνώση πάνω στις ιδιαιτερότητες των αναλυτικών συστημάτων, ιδιαίτερα αν συγκριθεί με την αγορά μιας τέτοιας λύσης. Από την οικονομική πλευρά, είναι γεγονός ότι, για παράδειγμα το σύστημα θερμικής εκρόφησης που θεωρείται ως αυτό με τις καλύτερες προδιαγραφές και συνεπώς προτείνεται από πολλούς ερευνητές ως το καλύτερο, το TDS 2 της εταιρείας Gerstel κοστολογείται πάνω από 25 000 €.

Ο αρχικός σχεδιασμός των μερών της ιδιοκατασκευής, ο οποίος θα εμφανιστεί στο κεφάλαιο 4, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το σύνολο της κατασκευής μπορεί να γίνει με απλά χρωματογραφικά υλικά, από τα οποία ένα μέρος βρισκόταν ήδη στο εργαστήριο Αναλυτικής και Ανόργανης Χημείας, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, ως ανταλλακτικά ή ως απλά διαθέσιμο υλικό. Συνεπώς, το απαιτούμενο χρηματικό ποσό που απαιτείται για την κατασκευή μειώνεται ακόμη περισσότερο. Ο αρχικός προϋπολογισμός του συστήματος τέθηκε σε ποσό κοντά στα 4 000 €. Θα πρέπει να τονιστεί, ότι ανάλογη ιδιοκατασκευή με απλά χρωματογραφικά υλικά, είχε ήδη πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο στη κατασκευή της διασύνδεσης φασματομέτρου μάζας με το θερμοζύγο (TG) [81].

Η κατασκευή ενός νέου οργάνου, μπορεί να προσφέρει τη δυνατότητα να συνδυαστούν όλα τα πλεονεκτήματα και τα ιδιαίτερα τεχνικά χαρακτηριστικά των εμπορικά διαθέσιμων συστημάτων, έτσι ώστε να προκύψει ένα πρωτότυπο σύστημα το οποίο να μην υστερεί σημαντικά σε σύγκριση με τα εμπορικά. Επίσης, με την διαδικασία της κατασκευής και της επίλυσης των προβλημάτων της και με τη λειτουργία του ίδιου του οργάνου, δημιουργείται η κατάλληλη τεχνογνωσία, έτσι ώστε μελλοντικά να μπορούν να κατασκευαστούν νέα όργανα θερμικής εκρόφησης που μπορούν να συνδυαστούν με τεχνικές που ανήκουν στις «νεώτερες τάσεις» της αναλυτικής χημείας, όπως ένα κινητό GC/MS. Η ίδια η εργαστηριακή κατασκευή είναι

ένας εξαιρετικός τρόπος για να δημιουργηθεί γνώση ώστε να κλιμακωθεί το μέγεθος του αναλυτικού οργάνου από αυτό του πάγκου, στο μικρό-μέγεθος του πεδίου.

Στα αναμενόμενα μειονεκτήματα που μπορούν να προκύψουν από την επιλογή της κατασκευής, το κυριότερο είναι η απώλεια χρόνου. Το στάδιο της κατασκευής και ιδιαίτερα αν αυτή γίνεται κυρίως με την αφιέρωση 0,7 του ανθρωπομήνα εργασίας ανά 1 ημερολογιακό μήνα, είναι εξαιρετικά χρονοβόρο (γεγονός που διαπιστώθηκε κατά το στάδιο της κατασκευής). Στη περίπτωση που ο εισαγωγέας θερμικής εκρόφησης αγοραζόταν από μια εταιρεία κατασκευής, η διαφορά ανάμεσα στο χρόνο παράδοσης και το χρόνο παραγωγής της ιδιοκατασκευής θα ήταν τουλάχιστον 6 μήνες. Επιπροσθέτως, ο έλεγχος καλής λειτουργίας, ο οποίος θα γινόταν ανεξάρτητα από το αν το όργανο θερμικής εκρόφησης αγοραζόταν ή κατασκευαζόταν, αναμένεται να είναι πολύ πιο εκτενής και λεπτομερειακός στη περίπτωση της κατασκευής και συνεπώς πιο χρονοβόρος. Βέβαια τα στάδια των δοκιμών του συστήματος, πρόκειται να προσθέσει στην αναμενόμενη κατάκτηση της τεχνογνωσίας της κατασκευής, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω.

Ένα ακόμη αρνητικό σημείο είναι η πιθανότητα συμβιβασμού στις προδιαγραφές του συστήματος που πρόκειται να κατασκευαστεί. Ανεξάρτητα από την αρχική επιδίωξη για τη κατασκευή ενός συστήματος, το οποίο είναι ισάξιο με τα εμπορικά, η διαδικασία της κατασκευής και η θέληση για όσο το δυνατόν ταχύτερη αποπεράτωσή της, μπορεί να προκαλέσει την εκούσια αλλαγή των προδιαγραφών, σε λιγότερο ικανοποιητικές.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

---

---

### ΘΕΩΡΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ -

### ΔΙΑΘΕΣΙΜΑ ΥΛΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ VOCs

---

#### 4.1. Εισαγωγή

Το Κεφάλαιο 4, μαζί με το Κεφάλαιο 5, ολοκληρώνει το θεωρητικό μέρος, της διδακτορικής διατριβής με τη διερεύνηση του φαινομένου της προσρόφησης ουσιών που βρίσκονται σε αέρια φάση πάνω σε στερεό υλικό. Πρόκειται για το κεφάλαιο που αναλύεται διεξοδικά η προσρόφηση, ως φυσικό φαινόμενο, ως προς το μηχανισμό, τις παραμέτρους από τις οποίες εξαρτάται και το πώς εφαρμόζεται στη δειγματοληψία VOCs σε αέρα. Το σύνολο του κειμένου του κεφαλαίου είναι ένας συνδυασμός βασικής γνώσης πάνω στο φαινόμενο και τις κινητικές του και εφαρμογές του φαινομένου αυτού όπως αναφέρονται σε βιβλία (textbooks), άρθρα ή τεχνικές αναφορές.

#### 4.2 Θεωρία Προσρόφησης

Η ρόφηση είναι μια διαδικασία που αφορά την μεταφορά ενός ή περισσοτέρων συστατικών από μια ρευστή φάση, σε ένα στατικό μέσο συνήθως περιορισμένο σε κάποια μορφή δοχείου ή κλίνης. Η συνήθης εκλεκτικότητα του ροφητικού υλικού ανάμεσα στην διαλυμένη ύλη και του φέροντος ρευστού ή ανάμεσα στις διαφορετικές διαλυμένες ύλες, κάνει δυνατό το διαχωρισμό ορισμένων διαλυμένων ουσιών από το φέρον ή ενός του συστατικού της ρευστής φάσης από το άλλο. Παρόμοια η αντίστροφη διαδικασία, η εκρόφηση μπορεί να προκαλέσει και αυτή διαχωρισμό.

Μια συνήθης εφαρμογή ρόφησης είναι η μεταφορά συστατικών από ένα ρεύμα αερίου, σε μια στατική υγρή φάση, μια διεργασία γνωστή και σαν απορρόφηση. Είναι μια συχνά χρησιμοποιούμενη βιομηχανική διεργασία, αλλά δεν θα μελετηθεί στην παρούσα εργασία.

**Η προσρόφηση** περιλαμβάνει, σε γενικές γραμμές, την συγκέντρωση διαλυμένων μορίων σε μια διεπιφάνεια (συμπεριλαμβανομένων των συστημάτων αερίου-υγρού και υγρού-υγρού). Στην παρούσα εργασία θα αναλυθεί μόνο η προσρόφηση αερίου-στερεού, λόγω της χρήσης της στην αναλυτική διαδικασία, κατά την οποία μια διαλυμένη ουσία από το ρευστό προσκολλάται επιλεκτικά στο στερεό. Τα μόρια και τα άτομα μπορούν να συνδεθούν σε μια στερεή επιφάνεια με δύο τρόπους, Α) την **φυσική ρόφηση** (physisorption – physical adsorption), όπου υπάρχουν αλληλεπιδράσεις van der Waals (για παράδειγμα δυνάμεις διασποράς ή αλληλεπίδρασης διπόλων) ανάμεσα στη προσροφούμενη ουσία και το υπόστρωμα. Οι δυνάμεις που επικρατούν είναι συνεπώς διαμοριακές και δεν ευνοείται ο σχηματισμός νέων χημικών δεσμών. Οι αλληλεπιδράσεις van der Waals έχουν μεγάλη ακτίνα δράσης αλλά είναι ασθενείς, άρα η ενέργεια που απελευθερώνεται όταν ένα σωματίδιο προσροφάται φυσικά είναι της ίδιας τάξης μεγέθους όπως η ενθαλπία συμπύκνωσης. Τέτοια μικρά ποσά ενέργειας μπορούν να απορροφηθούν σαν ταλαντώσεις του πλέγματος και να διαχυθούν σαν θερμική κίνηση, και συνεπώς ένα μόριο που αναπηδά στην επιφάνεια ενός προσροφητικού υλικού θα χάσει σταδιακά την ενέργειά του και τελικά θα προσροφηθεί. Η ενθαλπία της προσρόφησης είναι της τάξης των  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , άρα αυτή η μικρή μεταβολή της ενθαλπίας είναι ανίκανη να οδηγήσει σε σπάσιμο δεσμών και με αυτό τον τρόπο ένα προσροφημένο φυσικά μόριο διατηρεί την ταυτότητά του, αν και αυτή μπορεί να διαταραχθεί από την παρουσία της επιφάνειας.

Β) Στη **χημική προσρόφηση** (chemisorption – chemical adsorption), τα σωματίδια κολλούν στην επιφάνεια με τον σχηματισμό (συνήθως ομοιοπολικού) δεσμού και τείνουν να βρουν σημεία στην επιφάνεια που μεγιστοποιούν τον αριθμό συντονισμού με το υπόστρωμα. Η ενθαλπία της χημικής προσρόφησης είναι αρκετά μεγαλύτερη από την φυσική προσρόφηση και οι τυπικές της τιμές είναι στην περιοχή των  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Το φαινόμενο είναι εξώθερμο, με ελάχιστες εξαιρέσεις, αλλά η χημική προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, που κυμαίνονται κοντά στους  $200^\circ\text{C}$ , μιας και τότε η προσφέρεται η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης για το σπάσιμο και τον σχηματισμό χημικών δεσμών [82].

#### 4.2.A. Ισορροπία ρευστού – προσροφητικού υλικού

Στη προσρόφηση οι μεταβλητές που ενδιαφέρουν, είναι η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην ρευστή φάση,  $c$ , ή η μερική πίεση της ουσίας στην ρευστή

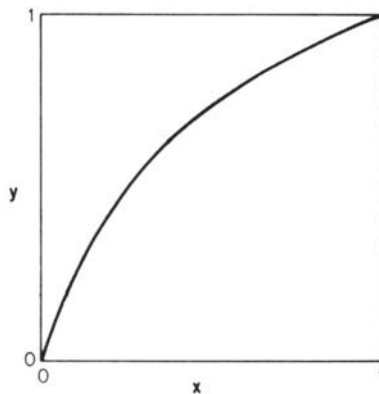


φάση  $P$  και η τοπική συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό  $q$ . Οι παραπάνω συγκεντρώσεις εκφράζονται σε γραμμομόρια (mole) ανά L ρευστού και mole ανά kg προσροφητικού υλικού αντιστοίχως. Στην περίπτωση που το ρευστό παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε διαλυμένα συστατικά, ο όγκος του ρευστού υπολογίζεται από τον όγκο του χωρίς την παρουσία διαλυμένων ουσιών, σε αυθαίρετες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Για ένα αέριο σύστημα σταθερής πίεσης η μερική πίεση μπορεί να αντικαταστήσει τη συγκέντρωση. Για την στατική φάση (το στερεό), η συγκέντρωση  $q$  υπολογίζεται ανά μονάδα μάζας στερεού σε κάποια κατάσταση αναφοράς (π.χ. σε υγρή ή στερεή βάση).

Για τα απλά συστήματα (με μια διαλυμένη ουσία) μπορεί να σχηματισθεί μια καμπύλη, η οποία δείχνει την συγκέντρωση στο στερεό σε συνάρτηση με την συγκέντρωση ή την μερική πίεση της ουσίας στην αέρια-ρευστή φάση. Κάθε τέτοια καμπύλη μπορεί να εφαρμοσθεί μόνο σε μια θερμοκρασία και γι' αυτό τον λόγο είναι και γνωστή σαν **ισόθερμη προσρόφησης**.

Προς χάριν συντομίας και ομοιομορφίας, οι ισόθερμες παρουσιάζονται με όρους αδιάστατων εκφράσεων των συγκεντρώσεων, με την δημιουργία λόγων των πραγματικών  $c$  και  $q$  ως προς μιας τιμής αναφοράς. Για κάθε είδος διαλυμένης ουσίας οι συγκεντρώσεις εκφράζονται ως:

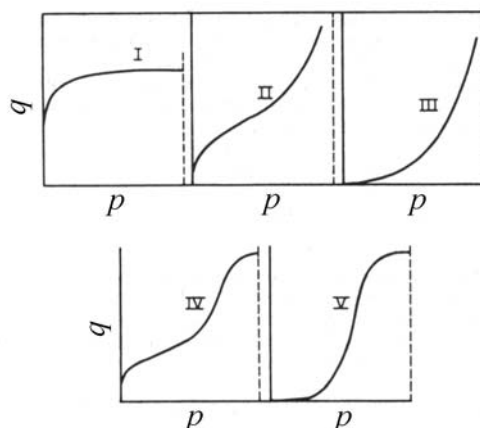
$$x = c / c_{ref} \text{ και } y = q / q_{ref} \quad (4.1)$$



Εικόνα 4.1: Τυπική ισόθερμη προσρόφησης.

Η επιλογή των συμβόλων  $x$  και  $y$  πηγάζει από την γενική πρακτική της διαγραμματοποίησης της περιεκτικότητας στην αέρια φάση ως τετμημένης ( $y$ ) και την περιεκτικότητα στην στερεή φάση σαν τεταγμένη ( $x$ ). Για συστήματα με μια μοναδική διαλυμένη ουσία το  $c_{ref}$  είναι συνήθως η μεγαλύτερη συγκέντρωση της ουσίας στην

ρευστή φάση που παρατηρείται, ενώ το  $q_{ref}$  είναι η συγκέντρωση της ουσίας στην στερεή φάση που βρίσκεται σε ισορροπία με την  $c_{ref}$ . [83]



Εικόνα 4.2: Είδη ισόθερμων προσρόφησης.

#### 4.2.B. Μορφές ισόθερμων – μαθηματικές συσχετίσεις

Αντιπροσωπευτικές μορφές από ισόθερμες φαίνονται στην εικόνα 4.2, όπως ταξινομήθηκαν από τον Brunauer και τους συνεργάτες του. Οι καμπύλες που είναι κυρτές σε όλα τα σημεία τους υποδεικνύουν ευνοϊκές συνθήκες λήψης διαλυμένης ουσίας (τύπος I), ενώ αυτές που είναι κοίλες προς τα πάνω σε όλα τους τα σημεία δείχνουν περιορισμένες δυνατότητες λήψης διαλυμένης ουσίας (τύπος III). Βεβαίως όταν ένα σύστημα διαλυμένης ουσίας/ προσροφητικού υλικού, σε κάποιες συνθήκες, είναι «ευνοϊκό» προς την λήψη της διαλυμένης ουσίας αναμένεται να παρουσιάζει αντίστροφη συμπεριφορά για την εκρόφησή της και θα χαρακτηρίζεται «μη-ευνοϊκό». Οι ισόθερμες της εικόνας 4.2 τύπου II, IV, V, παρουσιάζουν ένα ή περισσότερα σημεία καμπής, συνεπώς η διαδικασία προσρόφησης/ εκρόφησης μπορεί να παρουσιάσει διαφορετική συμπεριφορά (ευνοϊκή ή μη για την πρόσληψη διαλυμένης ουσίας από το στερεό) για διαφορετικές τιμές της συγκέντρωσης στην αέρια φάση  $c$  ή της μερικής πίεσης  $p$ .

Οι πιο απλές και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μαθηματικές εκφράσεις για να περιγραφούν ισόθερμες προσρόφησης παρουσιάζονται παρακάτω, αναλύοντας παράλληλα τις παραδοχές τους και τις συνθήκες που είναι εφαρμόσιμες.

**Η ισόθερμη Langmuir** βασίζεται στην παραδοχή ότι κάθε τοποθεσία προσρόφησης είναι ισότιμη και ότι η δυνατότητα κάθε μορίου διαλυμένης ουσίας να προσκολληθεί είναι ανεξάρτητη από το αν οι κοντινές περιοχές είναι κατειλημμένες. Αυτή η συμπεριφορά προϋποθέτει ότι η επιφάνεια προσρόφησης είναι ομοιογενής και

ότι η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια είναι αμελητέα. Η μαθηματική της έκφραση είναι:

$$q = \frac{QK_Lc}{1 + K_Lc} \quad (4.2)$$

όπου το  $Q$  είναι το ασυμπτωτικό μέγιστο της συγκέντρωσης στο στερεό και  $K_L$  είναι η σταθερή ισορροπίας. Η μορφή της ισόθερμης είναι αυτή που παρουσιάζεται στην εικόνα 4.2 ως ο τύπος I.

**Η ισόθερμη BET** (από τα αρχικά των ερευνητών Brunauer, Emmett, Teller), λαμβάνει υπ' όψιν την πιθανότητα το αρχικό μονομοριακό προσροφημένο στρώμα να λειτουργήσει σαν υπόστρωμα για περαιτέρω προσρόφηση. Σε αυτή την περίπτωση αντί η ισόθερμη να καταλήγει σε μια «κορεσμένη» τιμή (ασύμπτωτη), προβλέπεται να αυξάνεται συνεχώς. Είναι χρήσιμη για συστήματα αερίων-στερεών που οι συνθήκες είναι κοντινές στις συνθήκες συμπύκνωσης. Η μαθηματική της έκφραση, με χρήση της μερικής πίεσης  $p$  να παίζει τον ρόλο της συγκέντρωσης στην ρευστή φάση, είναι:

$$q = \frac{QK_Lp}{\left(1 + K_Lp + \frac{p}{P}\right)\left(1 - \frac{p}{P}\right)} \quad (4.3)$$

όπου  $P$  είναι η τάση ατμών της διαλυμένης ουσίας. Για μεγάλες τιμές μερικής πίεσης  $p$  η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην στερεή φάση αναμένεται να τείνει σε άπειρες τιμές, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.2 για το είδος II.

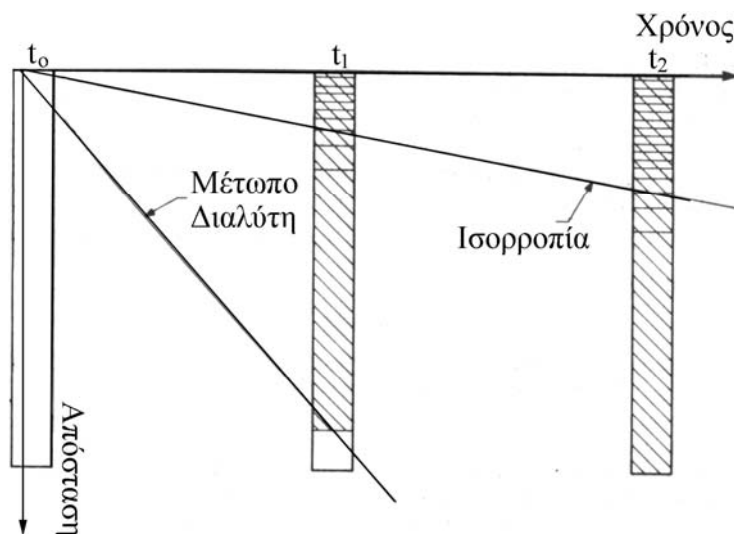
**Η ισόθερμη Freundlich** καλύπτει την πιθανότητα απόκλισης από την υπόθεση της ισόθερμης Langmuir της ανεξαρτησίας και ισοδυναμίας των τοποθεσιών προσρόφησης. Έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι η ενθαλπία της προσρόφησης γίνεται λιγότερο αρνητική καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση  $q$ , το οποίο υποδηλώνει ότι καταλαμβάνονται πρώτες οι «ενεργειακά ευνοϊκές» περιοχές. Η ισόθερμη Freundlich αντιστοιχεί στην εκθετική κατανομή των ενθαλπιών προσρόφησης και έχει την μορφή:

$$q = K_f c^\beta \quad \text{ή} \quad q = K_F p^\beta \quad (4.4)$$

Ενδιάμεσες συνθήκες ανάμεσα στις συνθήκες των ισόθερμων Langmuir και Freundlich είναι πιο ρεαλιστικές, αλλά οι εξισώσεις που τις περιγράφουν δεν θα αναλυθούν σε αυτή την εργασία λόγω της πολυπλοκότητάς τους [83].

#### 4.2.Γ. Προσρόφηση σε κλίνη στερεού υλικού

Η χρήση προσροφητικού υλικού σε μορφή κόκκων, λεπτών χαντρών ή πελλέτας, σε μια σταθερή κλίνη, είναι μια κυρίαρχη βιομηχανική διαδικασία για την επίτευξη διαχωρισμών. Αν και με αυτό τον τρόπο, η χρήση της σταθερής κλίνης είναι εξαιρετικά χρήσιμη, η ανάλυση της είναι αρκετά πολύπλοκη. Είναι χαρακτηριστικό ότι σε μια σταθερή κλίνη ή «στήλη» που διαπερνάται από ένα αέριο που φέρει μια διαλυμένη ουσία π.χ. με εμβολική ροή, οι συγκεντρώσεις που συνυπάρχουν και στο ρευστό αλλά και στο στερεό εξαρτώνται και από τον χρόνο αλλά και από την απόσταση από τον άξονα συμμετρίας της κλίνης. Αυτή η συμπεριφορά φαίνεται και από το σχήμα 4.3, όπου ο χρόνος τοποθετείται στον άξονα των τετμημένων και η απόσταση από την είσοδο της κλίνης στον άξονα των  $y$ . Η κλίνη φαίνεται στην εκκίνηση της διεργασίας (χρόνος  $t_0$ ) και σε δύο διαδεχόμενες χρονικές στιγμές  $t_1$  και  $t_2$ . Ο διαλύτης της ρευστής φάσης αναγνωρίζεται από την κεκλιμένη γραμμοσκίαση και η διαλυμένη ουσία από την οριζόντια.



Εικόνα 4.3: Τοποθεσία του μετώπου διαλύτη και της ζώνης ρόφησης σε μια κλίνη προσροφητικού υλικού ως συνάρτηση του χρόνου. Η διαγώνια διαγράμμιση δείχνει τον αέριο διαλύτη και η οριζόντια την διαλυμένη ουσία.

Στον χρόνο  $t_0$  ούτε ο διαλύτης αλλά ούτε και η διαλυμένη ουσία δεν έχουν εισαχθεί στην κλίνη. Στον χρόνο  $t_1$  ο διαλύτης έχει προχωρήσει σχεδόν μέχρι το τέλος της κλίνης, ενώ η διαλυμένη ουσία έχει προχωρήσει μια πολύ μικρότερη απόσταση μιας και προσροφάται δυναμικά από το στερεό. Στον χρόνο  $t_2$  ο κενός χώρος της κλίνης έχει γεμίσει όλος με τον διαλύτη, και το μέτωπο της διαλυμένης (όπως φαίνεται

από την λιγότερο πυκνή διαγράμμιση) ουσίας έχει συνεχίσει να προχωρά. Αυτή η περιοχή, γνωστή επίσης σαν «κύμα ρόφησης», «μετάπτωση» ή «ζώνη ρόφησης», είναι η περιοχή όπου εστιάζεται τον ενδιαφέρον και στις βιομηχανικές εφαρμογές αλλά και στην εφαρμογή της εργασίας αυτής.

Το κέντρο της μετάπτωσης, το οποίο ορίζεται από τα δεδομένα ισορροπίας της διαλυμένης ουσίας ανάμεσα στη ρευστή και στην στερεή φάση, σημειώνεται στο σχήμα 4.3 από την πάνω κεκλιμένη γραμμή, της οποίας η κλίση αντιπροσωπεύει την μέση ταχύτητα του μετώπου. Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην έξοδο της κλίνης παραμένει μηδέν ή κοντά στο μηδέν για συγκεκριμένο χρόνο. Παρ' όλα αυτά, καθώς το μέτωπο πλησιάζει την έξοδο της κλίνης, το ρεύμα εκροής της φτάνει σε μια συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας πέρα από την οποία γίνεται μη-αποδεκτή. Αυτό είναι το **σημείο υπέρβασης** (breakthrough point), είτε εκφραζόμενο σε χρόνο είτε σε όγκο ρευστού, στο οποίο το βήμα «γεμίσματος» της κλίνης θα πρέπει να σταματήσει [83].

Η έκλυση της διαλυμένης ουσίας από την έξοδο της κλίνης, ιδιαίτερα για την εφαρμογή της δειγματοληψίας και ανάλυσης πτητικών οργανικών ενώσεων στον αέρα με παγίδες προσροφητικού υλικού, είναι μια εξαιρετικά κρίσιμη παράμετρος μιας και απώλεια διαλυμένης ουσίας μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένο αναλυτικό αποτέλεσμα. Η συνήθης αριθμητική τιμή του ορίου υπέρβασης, εκφράζεται σε όγκο αέρα, και είναι ο όγκος του αέρα που περιέχει γνωστή συγκέντρωση διαλυμένων ουσιών που μπορεί να περάσει διαμέσου της κλίνης δειγματοληψίας πριν ποσοστό 5% του συνολικού ποσού της διαλυμένης ουσίας εξέλθει από τον σωλήνα [58].

Για την επίλυση, προβλημάτων προσρόφησης σε κλίνη, βιομηχανικής φύσης υπολογίζονται οι παρακάτω παράμετροι λειτουργίας της κλίνης:

- Ο λόγος εξόδου  $T$  (throughput ratio), ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$$T = \frac{V - \epsilon v}{V_{stoic}} = \frac{t - (\epsilon v / F)}{t_{stoic}} \quad (4.5)$$

όπου  $v$  είναι ο όγκος του σώματος του προσροφητικού υλικού,  $\epsilon$  ο λόγος των διακένων του προσροφητικού υλικού και  $\epsilon v$  ο όγκος των διακένων της κλίνης,  $F$  η ογκομετρική παροχή της ρευστής φάσης,  $V$  ο όγκος του ρευστού που έχει εισέλθει

στην κλίση από τη στιγμή της εκκίνησης,  $V-\epsilon v (= \hat{V})$  είναι ο όγκος που έχει φτάσει μέχρι ένα σημείο ενδιαφέροντος, που αντιστοιχεί στο χρόνο  $t-(\epsilon v/F) (= \hat{t})$ .

- Ο στοιχειομετρικός όγκος,  $V_{stoic}$ , είναι ο όγκος του ρευστού που περιέχει αρκετή διαλυμένη ουσία, για να προκαλέσει κορεσμό του στερεού, όγκου  $v$ , αν όλη η διαλυμένη ουσία μεταφερόταν σε αυτό, ενώ  $t_{stoic}$ , είναι ο αντίστοιχος χρόνος. Ο όγκος του σώματος του προσροφητικού υλικού  $v$  και ο στοιχειομετρικός όγκος  $V_{stoic}$ , συσχετίζονται με το λόγο διαχωρισμού (partition ratio)  $A$ , σύμφωνα με την εξίσωση 4.6 [83].

$$V_{stoic} = A v \quad (4.6)$$

#### 4.2.Δ. Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφιση – καμπύλες έκλυσης

Σε αυτή τη παράγραφο αναλύονται οι πιθανές φυσικοχημικές παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν τη συμπεριφορά και συνεπώς την απόδοση της προσρόφισης μιας ουσίας που είναι διαλυμένη σε μια κινούμενη αέρια φάση πάνω σε μια στερεή στατική φάση κατάλληλου υλικού. Επίσης, μελετάται το φαινόμενο της εκρόφισης των προσροφημένων ουσιών, με αύξηση της θερμοκρασίας, το οποίο όταν φτάσει στη ποσοτική απομάκρυνση τους αναφέρεται συχνά και σαν αναγέννηση της στήλης του προσροφητικού υλικού [83].

##### 4.2.Δ.1. Η επίδραση της παρουσίας πολλών συστατικών – πολυσυστατική προσρόφιση.

Η επίδραση της παρουσίας ενός ή παραπάνω άλλων συστατικών στην ισόθερμη προσρόφισης μιας ουσίας σε ένα στερεό, είναι αρκετά δύσκολο να προβλεφθεί και να προτυποποιηθεί, λόγω της πολυπλοκότητας τους φαινομένου. Οι μοναδικές συσχετίσεις που έχουν αναπτυχθεί βασίζονται σε απλές υποθέσεις, όπως αυτή που εφαρμόζεται σε πολυσυστατική προσρόφιση, όπου όλα τα μεμονωμένα συστατικά ακολουθούν ισόθερμες τύπου Langmuir:

$$q_i^o = \frac{K_i Q_i c_i}{1 + \sum_j^{n-1} K_j c_j} \quad (4.7)$$

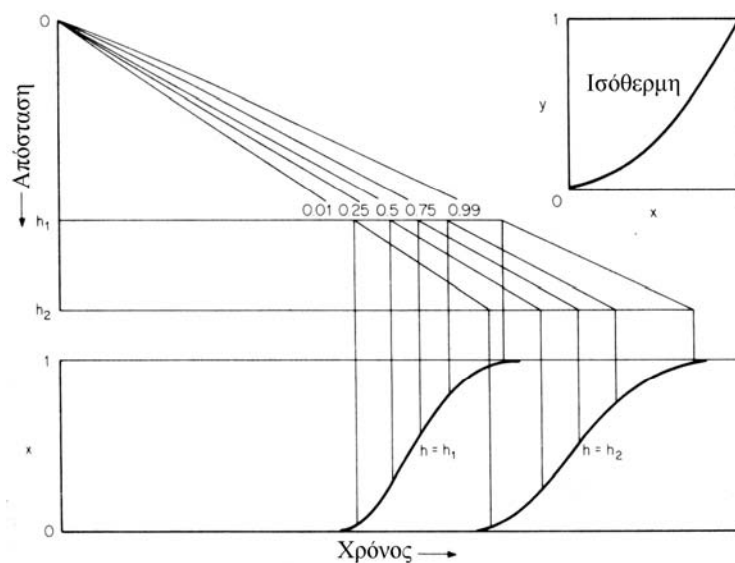
Η εξίσωση 4.7, δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα όταν οι παράμετροι  $Q$  (ασυμπτωτικό μέγιστο της συγκέντρωσης στο στερεό) για κάθε προσροφούμενη ουσία

έχουν σχετικά κοντινές τιμές. Όταν η παράμετρος  $Q$  παρουσιάζει μεγάλες διαφορές σημαίνει ότι οι ουσίες, όταν προσροφούνται, καταλαμβάνουν διαφορετικά εμβαδά επιφάνειας στερεού. Η υπόθεση ισχύος της εξίσωσης 4.7, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, κάτω από τις συνθήκες εφαρμογής της, ο ρυθμός λήψης ουσίας από τη ρευστή φάση εξαρτάται από το τη κενή επιφάνεια παρά από τις κενές τοποθεσίες [83].

#### 4.2.Δ.2. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ζεύγους προσροφητικό υλικό – ουσία που προσροφάται

##### *Η επίδραση της μη ευνοϊκής ισορροπίας*

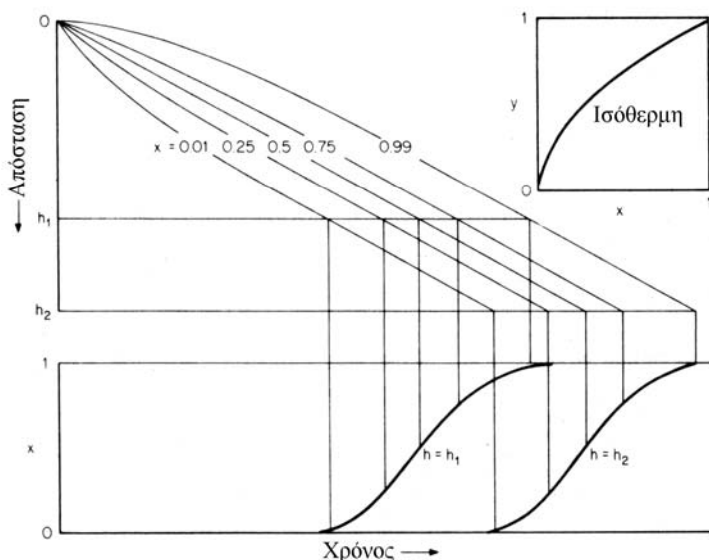
Οι καμπύλες έκλυσης σε διεργασίες σταθερής κλίνης χωρίζονται εμπειρικά σε τύπους των οποίων οι καμπύλες που α) δεν οξύνονται, β) που οξύνονται, γ) είναι ενδιάμεσες και δ) σύνθετες. Γενικά, το σχήμα της καμπύλης έκλυσης επηρεάζεται από παράγοντες μεταφοράς και ισορροπίας. Όταν η εξάπλωση της καμπύλης λόγω των φαινομένων μεταφοράς ελαχιστοποιείται, λόγω συνθηκών και συνεπώς θεωρείται αμελητέα, παράγονται καμπύλες ομαλού, απότομου ή σύνθετου τύπου. Ο τύπος της ομαλής καμπύλης που δεν οξύνεται, παρατηρείται στην περίπτωση της μη-ευνοϊκής ισορροπίας, όπως υποδηλώνεται από μια ισόθερμη που στρέφει τα κοίλα προς τα άνω. Σε αυτή την κατάσταση η ισορροπία αποτρέπει το προσροφητικό υλικό από το να προσλαμβάνει όση διαλυμένη ουσία η χωρητικότητά του μπορεί να επιτρέψει. Η εξάπλωση από την μεταφορά μάζας είναι συχνά μικρή σε σύγκριση με αυτή από την ισορροπία, ενώ το σχήμα της καμπύλης εξαπλώνεται σε αναλογία με τον όγκο της κλίνης από τον οποίο η διαλυμένη ουσία έχει περάσει.



Εικόνα 4.4: Διάγραμμα απόστασης-χρόνου που δείχνει τις διαμορφώσεις συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας, για συνθήκες μη-ευνοϊκής ισορροπίας.

Ένα τυπικό σχεδιάγραμμα απόστασης-χρόνου για μια κλίνη προσροφητικού υλικού που παρουσιάζει έκλυση που ορίζεται από μη-ευνοϊκή ισορροπία της διαλυμένης ουσίας ανάμεσα στην ρευστή και την στερεή φάση, φαίνεται στην εικόνα 4.4. Η κάθετη προβολή στο διάγραμμα του  $x$  σε συνάρτηση με τον χρόνο δείχνει το ανάλογο μοτίβο έκλυσης καθώς η διαλυμένη ουσία διέρχεται από δύο σημεία τομής της κλίνης  $h_1$  και  $h_2$ . Οι καμπύλες αυτού του τύπου δεν μπορούν να οξυνθούν από άλλους φυσικοχημικές παραμέτρους (αυτές που αναλύονται σε αυτό το κεφάλαιο), μιας και η ίδια η προσρόφηση είναι το πιο αργό και ελέγχον στάδιο της διεργασίας. Αν ζητείται οξύτερη έκλυση θα πρέπει να αλλάχθει η ισορροπία με μείωση της θερμοκρασίας ή με τη χρήση άλλου προσροφητικού υλικού.

Σε κάθε διεργασία προσρόφησης, η οποία καθορίζεται από την τοπική ισορροπία, η αρχική σύσταση της κλίνης είναι ομοιόμορφη σε κάθε σημείο  $y = 0$  με το ήδη υπάρχον ρευστό με συγκέντρωση στην αέρια φάση με  $x = 0$ . Η τροφοδοσία παρέχεται ομοιογενώς σε  $x = 1$  και αν δεν διακοπεί τελικά θα φέρει κάθε στοιχείο της κλίνης σε μια ομοιόμορφη συγκέντρωση στην στερεή φάση όπου  $x = 1$ . Συνεπώς, μια πλήρης καμπύλη έκλυσης ξεκινά σε συγκέντρωση  $x = 0$  και τελειώνει σε  $x = 1$ . Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το σημείο υπέρβασης της έκλυσης είναι ο χρόνος της πρώτης μη-μηδενικής τιμής ή της πρώτης μη-αποδεκτής τιμής του  $x$ , σε απόσταση ίση με το μήκος της κλίνης.



Εικόνα 4.5: Διάγραμμα απόστασης-χρόνου που δείχνει τις διαμορφώσεις συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας, για συνθήκες ευνοϊκής ισορροπίας. Η παράλληλη επέκταση των γραμμών συγκέντρωσης αντιπροσωπεύει την συμπεριφορά σταθερού σχήματος.



*Συμπεριφορά έκλουσης για ευνοϊκή ισορροπία*

Η θεωρία της τοπικής ισορροπίας προβλέπει, σε αντίθεση με την πραγματικότητα, ότι κάθε διεργασία προσρόφησης που ελέγχεται από μια ισόθερμη ευνοϊκής ισορροπίας, θα πρέπει να παράγει κάθετα προφίλ (καμπύλες έκλουσης). Στην πραγματικότητα κάθε τέτοια διεργασία παράγει καμπύλες έκλουσης που διαρκώς οξύνονται, μέχρι όμως κάποιο σημείο. Δηλαδή, αν εισαχθεί σε ένα τέτοιο σύστημα μια ζώνη ρευστού-διαλυμένης ουσίας με μικρότερη κλίση, η κλίση αυτή θα γίνει πιο απότομη και θα καταλήξει σε ένα σταθερό σχήμα στο επίπεδο απόστασης-χρόνου. Παρόμοια, αν εισαχθεί μια αρχικά απότομη ζώνη, θα πλατύνει μέχρι να σχηματιστεί η ίδια σταθερή μορφή καμπύλης έκλουσης. Όσο μακρύτερη είναι η στήλη που φέρει την κλίση, τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό της μη-χρησιμοποιούμενης χωρητικότητας της κλίσης για κάθε τιμή του σημείου υπέρβασης. Η εικόνα 4.5 δείχνει μια τυπική εξέλιξη της συγκέντρωσης στην ρευστή φάση από την αρχή της διεργασίας. Όταν οι καμπύλες περιεκτικότητας γίνονται παράλληλες, οι τιμές των μεγεθών που εκφράζουν την τοπική μεταβολή των  $x$  και  $y$ , γίνονται ίσες για κάθε σημείο και οι προβαλλόμενες καμπύλες έκλουσης γίνονται πανομοιότυπες σε μορφή.

Σε όλες τις περιπτώσεις προσρόφησης από κλίση που ο μηχανισμός δεν ορίζεται από την τοπική ισορροπία, η μεταφορά μάζας και τα συσχετιζόμενα φαινόμενα γίνονται οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τα προφίλ περιεκτικότητας και τις καμπύλες έκλουσης.

Για να εκφραστεί ποσοτικά η πιθανότητα ευνοϊκής και μη-ευνοϊκής ισορροπίας, ενός συστήματος ρευστού διαλυμένης ουσίας – προσροφητικού υλικού, έχει εισαχθεί η έννοια του παράγοντα διαχωρισμού  $r$  (separation factor), ο οποίος όρος είναι αντίστοιχος με τη σχετική πτητικότητα  $\alpha$  ή του αντιστρόφου της στις διεργασίες απόσταξης. Μπορεί να ορισθεί μαθηματικά για ένα σημείο της ισορροπίας ως και ως προς το συστατικό A:

$$r = \frac{x_A(1 - y_A)}{y_A(1 - x_A)} \quad (4.8)$$

Έχει βρεθεί ότι τιμές  $r$ , μικρότερες της μονάδας δίνουν ισόθερμες που είναι ευνοϊκές προς τη λήψη διαλυμένης ουσίας, ενώ καμπύλες με  $r > 1$  περιγράφονται ως μη ευνοϊκές. Αν η σταθερά  $r$  οριστεί για τη διαδικασία της προσρόφησης της ουσίας A, η αντίστροφη, δηλαδή η εκρόφιση θα έχει σταθερά  $r' = 1/r$  [83].

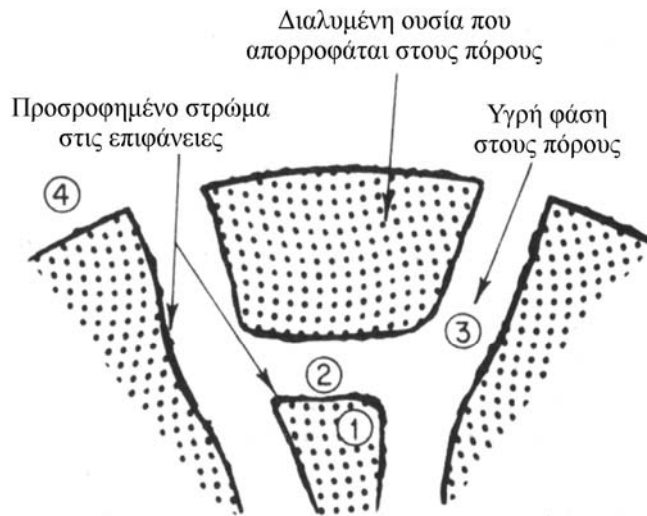
### 4.2.Δ.3. Το κύριο στάδιο στη προσρόφηση - μεταφορά μάζας

Η εικόνα 4.6 είναι χρήσιμη για να δείξει την φύση και την τοποθεσία των μεμονωμένων βημάτων του μηχανισμού μεταφοράς μάζας. Τα βήματα 1 ως 4 φαίνονται και αριθμητικά στο συγκεκριμένο σχήμα. Κάθε βήμα θα περιλαμβάνει διαφορετική κινούσα δύναμη και θα καταλήξει σε διαφορετική μορφή μαθηματικής επίλυσης. Τα βήματα, τα οποία αναφέρονται σε σειρά που εφαρμόζεται σε διαλυμένη ουσία που εκροφάται είναι τα εξής:

1. Διάχυση στην προσροφημένη κατάσταση (σε μια ομοιογενή κατάσταση που ομοιάζει με την υγρή ή σε μια στερεή φάση ή στην επιφάνεια των πόρων). Ονομάζεται συχνά και σαν «διάχυση στη φάση των πόρων του στερεού».
2. Αντίδραση στην διεπιφάνεια των φάσεων (πρόκειται για μια διαδικασία που είναι συνήθως πολύ γρήγορη, αλλά ειδικότερα για την εφαρμογή της δειγματοληψίας πτητικών οργανικών ενώσεων με προσροφητικό υλικό είναι ανεπιθύμητη και αποφεύγεται με σωστή επιλογή συνθηκών και προσροφητικών υλικών).
3. Διάχυση στους πόρους του στερεού μέσα στην διαλυμένη (υγρή) φάση (ισχύει για τα περισσότερα προσροφητικά υλικά και ανόργανους ζεόλιθους).
4. Μεταφορά μάζας ανάμεσα στις εξωτερικές επιφάνειες του προσροφητικού υλικού και την περιβάλλουσα ρευστή φάση.
5. Η ανάμιξη ή η απουσία ανάμιξης, ανάμεσα στα μέρη που έρχονται σε επαφή. Για παράδειγμα, σε μια διεργασία προσρόφησης με χαμηλή ροή, οι καμπύλες έκλουσης αναμένονται να διευρυνθούν λόγω της στροβιλώδους διασποράς ή λόγω της μοριακής διάχυσης, φαινόμενο που αναφέρεται συνήθως ως «αξονική διασπορά».

Γενικότερα, σε συστήματα με μεγάλη συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στην ρευστή φάση είναι πιο πιθανό οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας να καθορίζονται από την διάχυση στην φάση του σωματιδίου (βήμα 1), ενώ συστήματα με χαμηλή την συγκέντρωση στο ρευστό είναι πιο πιθανός ο καθορισμός από φαινόμενα από την πλευρά του ρευστού (βήματα 3, 4 και 5). Η διαφορά ανάμεσα στα βήματα 1 και 3 είναι ότι διαχωρίζονται από το βήμα 2 και γι' αυτό το λόγο συμβαίνουν σε διαφορετικές φάσεις. Είναι πιθανοί μηχανισμοί μεταφοράς βημάτων 4-3-2 ή 4-2-1, τα οποία βήματα συμβαίνουν στη σειρά. Για μερικά προσροφητικά υλικά είναι πιθανό οι παραπάνω

μηχανισμοί να συμβαίνουν και οι δύο παράλληλα, ενώ ο ταχύτερος να καθορίζει το συνολικό ρυθμό.



Εικόνα 4.6: Διαφορετικές φάσεις λήψης ουσίας μέσα σε ένα προσροφητικό υλικό.

Οι σημαντικότερες φυσικές παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν το είδος του μηχανισμού μεταφοράς των ουσιών από τη ρευστή φάση στη στερεή, και συνεπώς την κινητική και τη συνολική απόδοση της διεργασίας είναι:

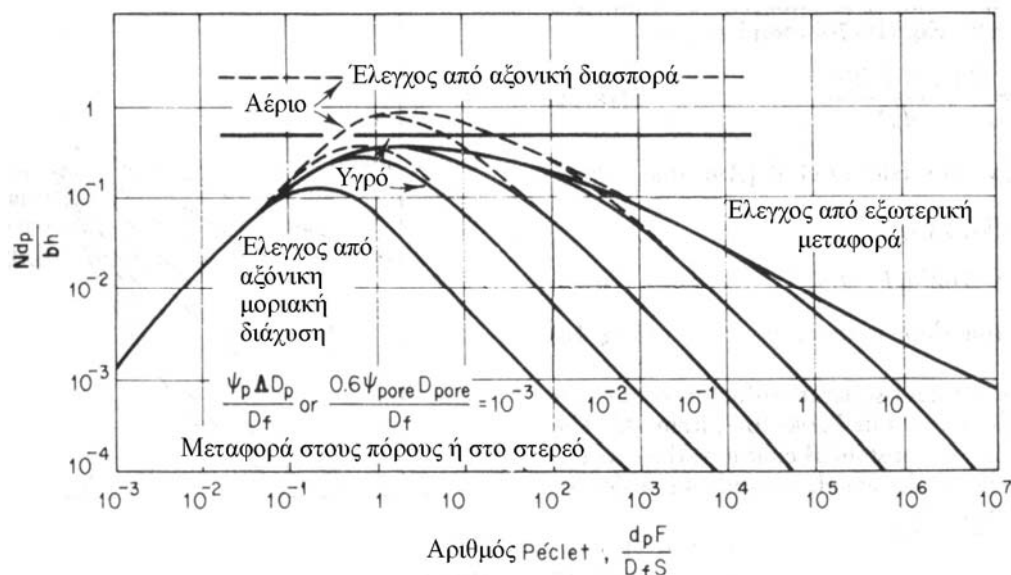
- Το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού και η δομή τους, στα οποία περιλαμβάνονται οι παράγωγες παράμετροι όπως η ειδική επιφάνεια και το πορώδες του στερεού.
- Η ρυθμός ροής της ρευστής φάσης.
- Οι συντελεστές διάχυσης της ουσίας στη ρευστή και στερεή φάση
- Ο λόγος διαχωρισμού (partition ratio),  $A$ .
- Το ιξώδες της ρευστής φάσης, αλλά η συμβολή είναι τόσο μικρή που συνήθως θεωρείται αμελητέα.

Οι παραπάνω παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν το είδος του σταδίου, που είναι το ελέγχον για την κάθε διαδικασία της προσρόφησης, άρα επηρεάζουν το ρυθμό μεταφοράς των ουσιών από τη ρευστή στην αέρια φάση. Γι' αυτό το λόγο η επίλυση ανάλογων βιομηχανικών προβλημάτων διαχωρισμού, ακολουθεί τον υπολογισμό μακροσκοπικών μεγεθών όπως ο αριθμός των μονάδων μεταφοράς μάζας  $N$  (mass-transfer units). Αυτός ο αδιάστατος αριθμός που εκφράζει μήκος, ορίζεται για κάθε μοναδικό μηχανισμό μεταφοράς της κλίνης. Στους υπολογισμούς που λαμβάνουν χώρα

σε τυπικές διεργασίες διαχωρισμού, το ύψος της στήλης (που περιέχει τη κλίνη του προσροφητικού) υπολογίζεται συχνά από το ύψος των στοιχείων διαχωρισμού (Height of Transfer Units – HTU) επί τον αριθμό αυτών των στοιχείων.

$$h = HTU \cdot N \quad (4.9)$$

Επίσης, για τέτοιου τύπου διεργασίες διαχωρισμού (κλίνης προσροφητικού υλικού), υπολογίζεται μια παράμετρος αποδοτικότητας της στήλης ίση με το αντίστροφο του HTU, πολλαπλασιαζόμενο με τη διάμετρο των σωματιδίων  $d_p$  για να γίνει αδιάστατο μέγεθος και διαιρούμενο με ένα όρο διόρθωσης  $b$  (το οποίο κυμαίνεται ανάμεσα σε 1 και 2) και αντιπροσωπεύει τις αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας. Η παράμετρος αυτή ορίζεται και ως ο αριθμός των στοιχείων μεταφοράς μάζας ανά μονάδα μήκους της κλίνης (Number of Transfer Units – NTU per unit height) και γενικά προτιμούνται υψηλές τιμές αυτής της παραμέτρου, όταν καταστρώνονται οι εξισώσεις σχεδιασμού κλίνης προσροφητικού υλικού.



Διάγραμμα 4.7: Επίδραση του αριθμού Péclet, του λόγου διαχωρισμού και του λόγου διάχυσης στη παράμετρο αποδοτικότητας κλίνης προσροφητικού υλικού (διάμετρος σωματιδίων διαιρεμένη δια του ύψους μιας μονάδας μεταφοράς).

Στη περίπτωση που μια ή περισσότερες διαδικασίες μεταφοράς μάζας ελέγχουν το ρυθμό προσρόφησης, ο αριθμός των στοιχείων μεταφοράς NTU ανά μονάδα μήκους μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση του αριθμού Péclet της ροής (ο αριθμός Reynolds επί τον αριθμό Schmidt)  $d_p(F/S)/D_f$  ( $d_p$ : η διάμετρος των σωματιδίων,  $F$ : η ογκομετρική ροή της ρευστής φάσης,  $S$ : το εμβαδόν της κάθετης διατομής της κλίνης και  $D_f$ : ο συντελεστής διάχυσης της ουσίας), και του λόγου της ελέγχουσας διάχυσης ως προς τη

διάχυση στη ρευστή φάση, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.7. Αν η διασπορά διαμέσου της ρευστής φάσης ελέγχει το μηχανισμό, η ενεργός τιμή της παραμέτρου  $N$  δίνεται από την ανώτερη καμπύλη (συνεχής για υγρή, διακεκομμένη για αέρια ρευστή φάση). Αν η διάχυση στη πλευρά του σωματιδίου ελέγχει το μηχανισμό, η τιμή του  $N$  δίνεται ένα το σημείο κάτω από την ανώτερη καμπύλη και πάνω στη κατάλληλη ισοϋψή καμπύλη της διάχυσης (ο συντελεστής  $\psi$  εκφράζει το είδος της ισορροπίας, ευνοϊκή ή μη ευνοϊκή, όπως περιγράφηκε παραπάνω). Αν τα βήματα της διάχυσης στους πόρους και στη φάση του στερεού συμβαίνουν παράλληλα, η τιμή του  $N$  δίνεται από το άθροισμα των τιμών για τους δύο ξεχωριστούς μηχανισμούς. Κοντά στο σημείο τομής των ισοϋψών της διάχυσης με την ανώτερη καμπύλη, το  $N/b$  είναι το αντίστροφο του αθροίσματος των αντίστροφων των  $N$  για το ρευστό και τα σωματίδια.

Οι προϋποθέσεις που πρέπει να ισχύουν για να είναι εφαρμόσιμα όλα τα παραπάνω, περιλαμβάνουν την ομογενή κατανομή του μεγέθους και της δομής των σωματιδίων, την ομοιόμορφη κατανομή του σε όλο τον όγκο του στερεού και της χημικής δομής, την αρχική ομοιόμορφη συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού στα σωματίδια, σταθερή συγκέντρωση τροφοδοσίας, ομοιόμορφη ροή ρευστής φάσης και αρκετά σταθερή θερμοκρασία για να διατηρούνται σταθερές και η σταθερά ισορροπίας των ουσιών ανάμεσα στη ρευστή και στερεή φάση αλλά και οι συντελεστές διάχυσης.

**Σε ότι αφορά το μηχανισμό διάχυσης στα σωματίδια του στερεού**, υπάρχουν δύο διαφορετικές μορφές ενδοσωματιδιακής μεταφοράς και πρέπει να διακριθούν, λόγω των ουσιωδών διαφορών τους στη σπουδαιότητα, στο μηχανισμό και των συνεπακόλουθων καμπυλών έκλυσης, η διάχυση σωματιδίων και η διάχυση πόρων.

#### *Διάχυση σωματιδίου*

Η μία μορφή, η διάχυση πόρων, συμβαίνει μέσα στη ρευστή φάση μέσα στο σωματίδιο, στη περίπτωση που η δομή του σωματιδίου φέρει χώρο πόρων που το ρευστό μπορεί να εισέλθει. Τότε ο χώρος των πόρων παρουσιάζει τον ίδιο λόγο διαχωρισμού (partition ratio) στερεού-ρευστού που είναι ο ίδιος όπως αυτός ανάμεσα στο σύνολο του σωματιδίου και του εξωτερικού ρευστού (περίπτωση ελέγχου της διεργασίας από την εξωτερική μεταφορά). Σε αυτές τις περιπτώσεις φαίνεται σαν η διάχυση στους πόρους να συμβαίνει πριν την αλλαγή φάσης και στη συνέχεια συμβαίνει η διάχυση στο σωματίδιο. Στη πραγματικότητα, ένα μόριο διαλυμένης ουσίας που μεταφέρεται κυρίως με διάχυση μέσω πόρων μπορεί να προσκολληθεί στο

προσροφητικό υλικό και να αποκολληθεί αρκετές φορές κατά μήκος του μονοπατιού του. Το σημείο που συμβαίνει διάχυση πόρων είναι όταν το μόριο αποκολλάται. Οι τέσσερις διαφορετικές περιπτώσεις διάχυσης «σωματιδίου» μπορούν να επεξηγήσουν τη φύση της:

- Η κίνηση των προσροφημένων μορίων διαλυμένης ουσίας κατά μήκος των επιφανειών των πόρων, χωρίς απόσπαση.
- Μεταφορά σε μια ομογενοποιημένη διαλυμένη κατάσταση, όπως για παράδειγμα ένα ουδέτερο μόριο μέσα σε ένα gel προσροφητικού υλικού ή μέσα σε ένα ρευστό που γεμίζει τους πόρους και είναι μη-αναμίξιμο με το εξωτερικό ρευστό.
- Προώθηση ενός διαλυμένου μορίου από ένα «κελί» σε ένα άλλο μέσα σε ένα κρύσταλλο ζεόλιθου.
- Η διύλιση των υλικών των φυτών, μεταφορά προς κύτταρα και διαμέσου κυτταρικών μεμβρανών, αλλά όχι η μεταφορά διαμέσου των κενών ανάμεσα στις κενές θέσεις.

Το φαινόμενο της διάχυσης στη φάση του σωματιδίου είναι λιγότερο έντονο από αυτό που γίνεται στους πόρους. Παρ' όλα αυτά η συγκέντρωση στο σωματίδιο είναι συνήθως αρκετά μεγαλύτερη, άρα δεν είναι καθόλου βέβαιο ότι η μεταφορά στο σωματίδιο καθορίζει το μηχανισμό. Αν τα δύο διαφορετικά βήματα λάβουν χώρα παράλληλα, κυριαρχεί το γρηγορότερο, ενώ αν συμβούν σε σειρά κυριαρχεί το αργότερο. Βέβαια, υπάρχει η πιθανότητα η ύπαρξη ενδιάμεσων φαινομένων να παράγει καμπύλες έκλυσης με πρώιμα σημεία μέσου ύψους και μεγαλύτερες «ουρές» από αυτές που είναι συνήθεις για δεδομένο σημείο μέσου ύψους. Μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η διάχυση σωματιδίου θα είναι το ελέγχον στάδιο αν ο ρυθμός διάχυσής της ουσίας είναι αρκετά υψηλότερος ή αρκετά χαμηλότερος από αυτόν που υπολογίζεται για τη διάχυση πόρων.

Η πιο πολύπλοκη περίπτωση είναι αυτή των μοριακών κόσκινων ζεόλιθων (molecular-sieve zeolites). Οι κόκκοι τους μπορούν να κυμαίνονται σε μήκος από mm σε cm και συνήθως αποτελούνται από μικρό-κρυστάλλους που είναι συνδεδεμένοι μαζί με ένα μέσο που είναι μικρό-πορώδες. Ο ρυθμός της μεταφοράς μέσω των μικρό-κρυστάλλων επηρεάζεται από τις αλλαγές στο μέγεθος των κρυστάλλων αλλά όχι από το συνολικό μέγεθος του σωματιδίου.

*Διάχυση πόρων*

Η μεταφορά της διαλυμένης ουσίας και συνεπώς ο ρυθμός διάχυσης, ορίζεται από τη μεταφορά διαμέσου ενός δικτύου πόρων που είναι γεμισμένοι από το ρευστό. Αυτοί οι πόροι βρίσκονται μέσα στα σωματίδια και προσφέρουν την πρόσβαση στη διαλυμένη ουσία στις τοποθεσίες προσρόφησης. Επίσης, για διάχυση πόρων στην αέρια φάση, σε μικρούς πόρους και σε χαμηλές πιέσεις (όπως π.χ. η ατμοσφαιρική) το μέσο μήκος μοριακής ελεύθερης διαδρομής των ουσιών μπορεί να είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος των πόρων, γεγονός που προκαλεί τη διάχυση Knudsen. Για να εκτιμηθεί αυτό το πιθανό αποτέλεσμα μαζί με τη μοριακή διάχυση, έχει προταθεί ο ακόλουθος τύπος υπολογισμού του συντελεστή διάχυσης:

$$D_{pore} = \frac{\chi}{\tau} \left[ \frac{3}{4\bar{r}} \left( \frac{\pi M}{2R\theta_A} \right)^{1/2} + \frac{1}{D_f} \right]^{-1} \quad (4.10)$$

όπου  $\chi$  είναι το εσωτερικό πορώδες των σωματιδίων,  $\bar{r}$  είναι η μέση ακτίνα των πόρων και  $\tau$  η συστροφή (συνήθως ανάμεσα στο 2 με 6). Η σταθερά των τέλειων αερίων  $R$ , το μοριακό βάρος  $M$  και η θερμοκρασία  $\theta_A$  πρέπει να είναι στο ίδιο σύστημα μονάδων.

*Αξονική διασπορά και «καναλοποίηση» (channeling)*

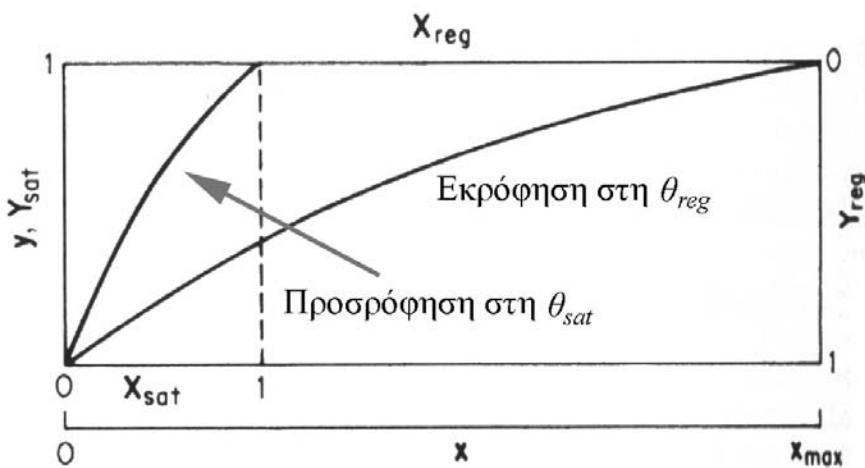
Η όρος αξονική διασπορά, όπως χρησιμοποιείται, αναφέρεται κυρίως στη κατανομή ταχυτήτων και την ανάμιξη στον κενό χώρο, σε κλίμακα όσο ένα σωματίδιο ή στο κενό χώρο ανάμεσα στα σωματίδια και επίσης περιλαμβάνει την αξονική μοριακή διάχυση διαμέσου των κενών. Αυτά τα φαινόμενα, που είναι αρκετά προβλέψιμα, εμφανίζονται στη κορυφή και στο αριστερό μέρος του διαγράμματος 4.7. Η αξονική διάχυση, στη κορυφή, χαρακτηρίζεται από ένα μήκος ανάμιξης από το 1/2 του μήκους του σωματιδίου για αέρια ρευστή φάση, ενώ σε περίπτωση που είναι υγρή το μήκος ανάμιξης είναι 2 φορές το μήκος του σωματιδίου.

**Η καναλοποίηση**, σε αντίθεση με την αξονική διασπορά, προκαλείται από τις μεταβολές, σε μεγαλύτερη έκταση, στη τοπική ταχύτητα του ρευστού. Έχει παρατηρηθεί, ειδικότερα με τα μη-σφαιρικά σωματίδια και σε κλίνες με μεγάλα εύρη στη κατανομή πυκνότητας και προσανατολισμού των σωματιδίων [83].

### 4.2.Ε. Εκρόφηση με χρήση θερμότητας και πίεσης

Η εκρόφηση του συνόλου της ποσότητας των προσροφημένων ουσιών, ονομάζεται και αναγέννηση, ειδικά αν αναφέρεται σε βιομηχανικές εφαρμογές που οι στήλες προσρόφησης χρησιμοποιούνται για διαχωρισμούς. Η επίλυση τέτοιων προβλημάτων, γίνεται με την χρήση της τοπικής ισορροπίας, αμελώντας την ενθαλπία εκρόφησης. Μια κλίση προσροφητικού υλικού, για να αναγεννηθεί πλήρως σε αντίστροφη ροή από αυτή της πλήρωσης, απαιτεί περίπου το ίδιο ποσό «καθαρού» αναγεννητικού μέσου, και όταν είναι μερικά γεμάτη και όταν είναι πλήρως γεμάτη. Η μαθηματική επίλυση που ακολουθεί αφορά μόνο τη περίπτωση που η στήλη είναι τελείως κορεσμένη.

Στη θερμοκρασία κορεσμού  $\theta_{sat}$ , η μερική πίεση της τροφοδοσίας  $(p_A)_o$  έχει προκαλέσει, λόγω ισορροπίας, επίπεδα κορεσμού  $(q_A)_o$  ή  $(y_A)_{max}$   $q_{ref}$  στο στερεό, συνήθως κάτω από συνθήκες ευνοϊκής ισορροπίας. Στη θερμοκρασία αναγέννησης  $\theta_{reg}$ , το επίπεδο του κορεσμού του στερεού παράγει μια πολύ πιο μεγάλη μερική πίεση της ουσίας A,  $(p_A)_{reg}$ , η οποία αυξάνεται προς τη τιμή της συνολικής πίεσης του συστήματος  $P_{reg}$ . Θα πρέπει να τονιστεί ότι ο συλλογισμός αυτός, θεωρεί αμελητέα την εκρόφηση κατά την άνοδο της θερμοκρασίας της κλίνης μέχρι τη θερμοκρασία  $\theta_{reg}$ .



Διάγραμμα 4.8: Ισόθερμες ισορροπίας για προσρόφηση, με εκρόφηση σε μια υψηλότερη θερμοκρασία ή χαμηλότερη πίεση.

Σε σχέση με τη συνολική πίεση κατά το στάδιο της αναγέννησης, η περιεκτικότητα του ρευστού σε διαλυμένη ουσία ορίζεται ως  $x_{max} = (p_A)_{reg} / P_{reg}$ . Η στοιχειομετρική αναλογία ρευστού αναγέννησης που απαιτείται είναι τότε:



$$V_{stoic} = \frac{(q_A)_0 \rho_b v}{(P_{reg} / R_g T_{K,reg}) x_{max}} \quad (4.11)$$

όπου  $R_g$  είναι η σταθερά των αερίων,  $T_{K,reg}$  η απόλυτη θερμοκρασία της εκρόφησης,  $\rho_b$  η πυκνότητα της κλίνης και  $v$  ο όγκος του προσροφητικού στερεού. Στην υψηλή θερμοκρασία εκρόφησης, είναι πολύ πιθανή η ισορροπία των εκροφημένων ουσιών να γίνει μη ευνοϊκή όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.8. Ο συνολικός όγκος ρευστής φάσης (φέρων αέριο και εκροφούμενη ουσία) που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση της ή των διαλυμένων ουσιών, σύμφωνα τη θεωρία της τοπικής ισορροπίας θα είναι:

$$(V_{reg})_{total} = V_{stoic} \mathbf{R}_{reg} \quad (4.12)$$

όπου  $\mathbf{R}_{reg}$  είναι ο παράγοντας διαχωρισμού για όλη την διεργασία. Ο όγκος του φέροντος αερίου που απαιτείται για την αναγέννηση, είναι μικρότερος από αυτόν που υπολογίζεται στην εξίσωση 4.12, με παράγοντα της διαφοράς τον όγκο που καταλαμβάνει η εκροφούμενη ουσία, σε αυτή τη ρευστή φάση, δηλαδή:

$$(V_c)_{total} = (V_{reg})_{total} - V_{stoic} x_{max} \quad (4.13)$$

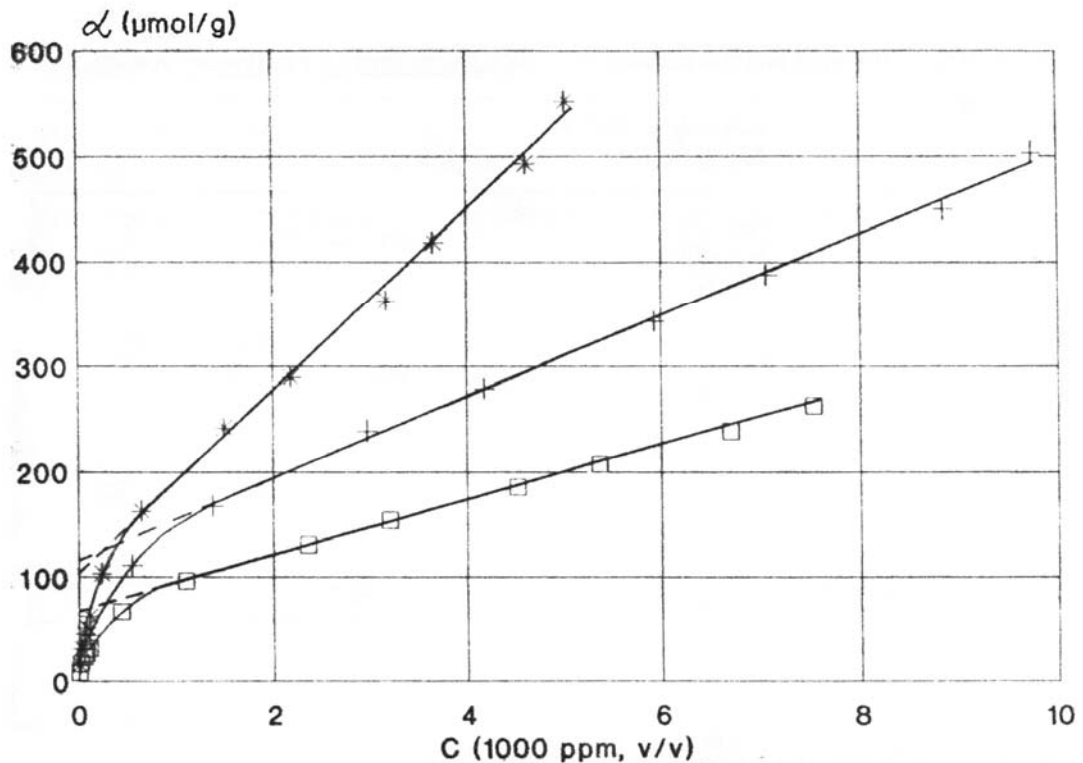
Τέλος, αν η πίεση στο σύστημα, κατά το στάδιο της αναγέννησης, είναι μικρότερη από την πίεση ισορροπίας της διαλυμένης ουσίας, για επίπεδο κορεσμού συγκέντρωσης  $q$ , θα εκλυθεί ποσότητα καθαρού αμού ουσίας μέχρι η πίεση ισορροπίας να πέσει στα επίπεδα της ισορροπίας του συστήματος, βοηθώντας την αναγέννηση [83].

### 4.3. Η χρήση της προσρόφησης για την παγίδευση πτητικών οργανικών ενώσεων από τον αέρα

Η βιβλιογραφία πάνω σε θέματα βιομηχανικών εφαρμογών της προσρόφησης, είναι αρκετά μεγάλη ώστε να θεωρείται επαρκής για το σχεδιασμό ανάλογων μονάδων. Άλλωστε, η γνώση πάνω σε τέτοια θέματα, σε επίπεδο εγκατάστασης μονάδων, έχει φτάσει και σε επίπεδα textbook, με αρκετές διαθέσιμες εξισώσεις και μοντέλα συμπεριφοράς. Από την αναλυτική σκοπιά του θέματος, η εστίαση της διεθνούς βιβλιογραφίας δεν γίνεται πάνω στη μοντελοποίηση διαδικασιών δειγματοληψίας VOCs με τη χρήση προσρόφησης, αλλά έχουν αναπτυχθεί απλοί εμπειρικοί κανόνες, οι οποίοι ακολουθούνται σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις δειγματοληψίας. Η έλλειψη μαθηματικών μοντέλων και συσχετίσεων, για τη δειγματοληψία VOCs, πηγάζει από τη πολυπλοκότητα του φαινομένου, ιδιαίτερα σε σύγκριση με τις συνθήκες των βιομηχανικών εφαρμογών, όπως αναλύεται στις επόμενες παραγράφους.

Είναι χαρακτηριστικό ότι, είναι πολύ σπάνια η περίπτωση εμφάνισης δημοσίευσης πάνω στον υπολογισμό ισόθερμων προσρόφησης, δημοφιλών προσροφητικών υλικών με ουσίες ενδιαφέροντος. Μια από τις λίγες δημοσιεύσεις πάνω σε αυτό το θέμα που βρέθηκε, έχει έτος δημοσίευσης 1990 και αφορά το προσροφητικό υλικό Tenax, μιας και είναι από τα πρώτα που είχαν χρησιμοποιηθεί για εφαρμογή δειγματοληψίας VOCs [84]. Αξίζει να αναφερθεί ότι το Tenax, αρχικά είχε αναπτυχθεί για χρωματογραφικούς σκοπούς, δηλαδή σαν υλικό πληρωμένων χρωματογραφικών στηλών (packed). Βέβαια, οι ιδιότητες της παγίδευσης των VOCs του Tenax, αλλά και η δυνατότητα εκρόφησης τους με θέρμανση το έκαναν από τα πιο υποσχόμενα υλικά για εκείνη την εποχή, αλλά στη συνέχεια η ανακάλυψη νέων προσροφητικών υλικών, με ακόμη καλύτερες ιδιότητες, έχει μικρύνει κατά πολύ το πεδίο εφαρμογής του. Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης στη θερμοκρασία των 40,5°C για τις ουσίες n-οκτάνιο, ξυλόλιο και τετραχλωροαιθέριο που καταγράφηκαν φαίνονται στην εικόνα 4.9. Οι ερευνητές χαρακτηρίζουν τη συμπεριφορά εκρόφησης του Tenax ως διφασική. Δηλαδή, υπάρχει ένα μέρος της ισόθερμης που είναι καμπύλο, ενώ υπάρχει και ένα γραμμικό μέρος σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ουσίας στη ρευστή (αέρια) φάση. Επίσης, βρέθηκε ότι τα πειραματικά σημεία του καμπύλου μέρους των ισόθερμων «ταιριάζει» με την ισόθερμη Freundlich. Αντίθετα, η

προσαρμογή των πειραματικών σημείων στην εξίσωση Langmuir, δεν απέδωσε αποδεκτά αποτελέσματα. Το σύνολο της μορφής των ισόθερμων, θα πρέπει να καταταγεί στον τύπο IV, σύμφωνα με την κατάταξη του Brunauer (βλ. Εικόνα 4.2 και § 4.2.Γ).



Εικόνα 4.9: Ισόθερμες εκρόφησης σε Tenax, για το ξυλόλιο (\*), n-οκτάνιο (□) και τετραχλωροαιθέριο (+), στους 40,5 °C.

Η μορφή των πιο πρόσφατων δημοσιεύσεων, με εστίαση τα προσροφητικά υλικά, είναι μάλλον προσανατολισμένη στη καταλληλότητα ενός ή περισσοτέρων υλικών για την επιδιωκόμενη εφαρμογή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι μια δημοσίευση των Hollender et al, του έτους 2002, που αφορά τη δοκιμή διαφόρων προσροφητικών υλικών για την ευαίσθητη ανάλυση αέρα εσωτερικών χώρων για μονοτερπένια [85].

#### 4.3.A. Οι συνήθεις συνθήκες που επικρατούν κατά τη δειγματοληψία VOCs σε δείγματα περιβαλλοντικού αέρα

##### *Η φύση της ρευστής φάσης*

Ο όρος περιβαλλοντικός αέρας είναι ο αντίστοιχος ελληνικός της αγγλικής ορολογίας “ambient air” και χρησιμοποιείται σε αυτή τη διατριβή για να περιγράψει ένα αέριο, του οποίου η συνήθης σύσταση είναι ίδια ή παρόμοια με αυτή του

ατμοσφαιρικού αέρα, σε πίεση 1 bar (ή 1000 hPa) και το οποίο είναι σε θερμοκρασία που δεν αποκλίνει πάνω από  $\pm 15^{\circ}\text{C}$  από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Οι τυπικές περιβαλλοντικές εφαρμογές που αφορούν το χαρακτηρισμό πεδίου για την παρουσία πτητικών οργανικών ενώσεων ή την μέτρηση ανθρώπινης έκθεσης, έχουν ρευστή φάση ατμοσφαιρικό αέρα, ενώ ιδιαίτερες εφαρμογές όπως αυτή της μέτρησης VOCs σε εκπνεόμενο αέρα έχουν φορέα των ουσιών αυτών μια παραλλαγή του ατμοσφαιρικού αέρα με υψηλό ποσοστό υγρασίας και  $\text{CO}_2$ .

Σε ότι αφορά τη θερμοκρασία που γίνεται η δειγματοληψία VOCs, πιθανή απώλεια απόδοσης του προσροφητικού υλικού υπάρχει, όταν η θερμοκρασία αυξηθεί παραπάνω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη περίπτωση αυτή κάποια από τα ζεύγη προσροφητικού υλικού-διαλυμένης ουσίας μπορεί να τείνουν προς μη-ευνοϊκή ισορροπία (βλ. § 4.2.Δ), ενώ αντίστροφα η πτώση της θερμοκρασίας μπορεί να μετατρέψει μια μη-ευνοϊκή ισορροπία προς ευνοϊκή.

*Τα αναμενόμενα επίπεδα συγκέντρωσης VOCs, οι μηχανισμοί πλήρωσης και το φορτίο ουσιών των προσροφητικών υλικών*

Η Environmental Protection Agency των ΗΠΑ, στη μέθοδο TO-17 της επιτομής “Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air”, προσφέρει ένα εξαιρετικά χρήσιμο πίνακα με τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις των πτητικών οργανικών ενώσεων, ανάλογα με τον χώρο που γίνεται η δειγματοληψία, ενώ επίσης εξάγεται μια εκτίμηση της ποσότητας που κατακρατάται στους σωλήνες, για διάφορους όγκους δειγματοληψίας. Ένα από τα συμπεράσματα αυτού του πίνακα (Πίνακας 4.1.) είναι ότι το αναμενόμενο φορτίο του κάθε σωλήνα δειγματοληψίας είναι, στη περίπτωση της πιο επιβαρημένης δειγματοληψίας (περιοχή υψηλής μόλυνσης και δείγμα 10 L), στο επίπεδο των δεκάδων  $\mu\text{g}$ , ενώ μια τυπική μέτρηση σε περιβάλλον χαμηλών συγκεντρώσεων της τάξης του 1  $\text{ppb}$ , όπως μιας κανονικής αγροτικής περιοχής, καταλήγει σε μάζα ουσίας στα επίπεδα των δεκάδων  $\text{ng}$ , δηλαδή 1000 φορές χαμηλότερη από αυτή της «χειρότερης» περίπτωσης.

Το συμπέρασμα του παραπάνω συλλογισμού είναι ότι η δειγματοληψία με χρήση προσροφητικού υλικού, είναι πιθανό να συναντήσει επίπεδα πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων VOCs και συνεπώς η προσρόφηση να λειτουργήσει με διαφορετικούς μηχανισμούς, από την περίπτωση πολύ υψηλών συγκεντρώσεων. Εξ' άλλου, στις περιπτώσεις δειγματοληψίας από βεβαρημένη περιοχή, οι πιθανότητες του κορεσμού της στήλης του προσροφητικού υλικού είναι αρκετά αυξημένες και γι' αυτό το λόγο

προτείνεται η δειγματοληψία μικρών ποσοτήτων περιβαλλοντικού αέρα, ακόμη και 500 mL. Βεβαίως, για την αποφυγή κορεσμού της κλίνης του προσροφητικού υλικού, θα μπορούσε να αυξηθεί η συνολική ποσότητά του, παρά να μειωθεί ο όγκος δειγματοληψίας, γεγονός που πάντοτε αποφεύγεται μιας και οι τυπικοί σωλήνες δειγματοληψίας έχουν διαστάσεις που δεν κυμαίνονται έξω από κάποια στενά όρια και συνεπώς η ποσότητα προσροφητικού υλικού περιορίζεται αναλόγως. Οι σωλήνες δειγματοληψίας είναι τυπικά 70-150 mm σε μήκος και 4-10 mm σε διάμετρο. Είναι γεγονός ότι η ποσότητα προσροφητικού που περιέχουν είναι αριστοποιημένη, από τη χρήση της μεθόδου τη τελευταία δεκαετία, και σε περιπτώσεις δειγματοληψίας αέρα υψηλού περιεχομένου σε VOCs, ακόμη και ένας μικρός όγκος αέρα μπορεί να δώσει τη κατάλληλη ευαισθησία στην ανάλυση, λόγω των πολλαπλάσιων μαζών αναλυόμενων ουσιών που συλλέγονται.

Πίνακας 4.1: Η μάζα, μιας αναλυόμενης ουσίας X, που συλλέγεται από 1, 2 ή 10 L αέρα σε διάφορες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις (γίνεται η παραδοχή ότι η ουσία X, έχει μοριακό βάρος 100) [58]

Είδος δείγματος	Τυπική συγκέντρωση	Συλλεγόμενη μάζα ουσίας, σε ποσότητα δείγματος αέρα:		
		1 L	2 L	10 L
Αστική περιοχή με υψηλή μόλυνση	10-250 ppb	40-1000 ng	80 ng-2 μg	0,4-10 μg
Εσωτερικός χώρος	1-100 ppb	4-400 ng	8-800 ng	40 ng-4 μg
Μέσο επίπεδο έκθεσης σε βενζόλιο	≈ 3 ppb	11 ng	22 ng	110 ng
Κανονική αστική περιοχή	1-10 ppb	4-40 ng	8-80 ng	40-400 ng
Κανονική αγροτική περιοχή	0,1-1 ppb	0,4-4 ng	0,8-8 ng	4-40 ng
Δασική περιοχή	0,25-2,5 ppb	1-10 ng	2-20 ng	10-100 ng
Όρος Έβερεστ	0,025-7,5 ppb	0,1-30 ng	0,2-60 ng	1-300 ng
Αρκτική περιοχή σε πολύ καθαρή μέρα	15-50 ppt	60-200 pg	0,12-0,4ng	0,6-2 ng

Εκτός από το μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων των VOCs που επηρεάζουν τον κορεσμό του προσροφητικού στερεού, υπάρχουν και οι κινητικοί παράγοντες και παράμετροι, με κυριότερο, από πλευράς ενδιαφέροντος της βιβλιογραφίας, τη διαθέσιμη επιφάνεια και το πορώδες. Η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο και γι' αυτό φυσικά το λόγο, το ποσό της διαθέσιμης επιφάνειας είναι μια κρίσιμη παράμετρος. Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις, δεν είναι διαθέσιμο όλο το εμβαδόν της

επιφάνειας του στερεού, ειδικά αν η επιφάνεια του είναι μικροπορώδης και τα μόρια των VOCs είναι πολύ ογκώδη για να εισχωρήσουν σε αυτούς του μικρόπορους, φαινόμενο γνωστό και σαν φαινόμενο μοριακών κόσκινων (molecular sieve). Λόγω της σύνδεσης της **διαθέσιμης επιφάνειας** με το πορώδες (porosity) του στερεού, με χαρακτηριστικό παράδειγμα του ότι τα προσροφητικά υλικά με μεγάλο ποσό ειδικής επιφάνειας τείνουν να έχουν διάσταση πόρων σε τάξη μεγέθους μορίων, έχει γίνει μια κατάλληλη κατάταξη των μεγεθών των πόρων από την IUPAC, σε μακρόπορους (μέγεθος μεγαλύτερο από 50 nm), μεσόπορους (μέγεθος μεγαλύτερο από 2 nm αλλά μικρότερο από 50 nm, σε διάμετρο) και μικρόπορους (διάμετρος πόρου μικρότερη από 2 nm).

Οι μακρόποροι γεμίζουν αρχικά με μονομοριακή προσρόφηση, η οποία ακολουθείται με λήψη παραπάνω στρωμάτων ουσιών, παράγοντας πολυστρωματική προσρόφηση. Τα προσροφημένα μόρια είναι σε μια συμπυκνωμένη φάση, η οποία ομοιάζει περισσότερο με μια υγρή φάση, παρά με αέρια, και πολλές φορές είναι εφαρμόσιμος ο νόμος του Henry, αλλά μόνο σε περιπτώσεις δειγματοληψίας σε μη-βεβαρημένο περιβάλλον VOCs. Στη περίπτωση που η συγκέντρωση πτητικών οργανικών ενώσεων πλησιάζει σε συνθήκες εσωτερικών χώρων και υψηλής μόλυνσης, η προσρόφηση περιγράφεται καλύτερα από το μη-γραμμικό μέρος της εξίσωσης Freundlich (εξίσωση 4.4), όπου ο κορεσμός είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης.

Η πλήρωση των μικρόπορων είναι αρκετά διαφορετική. Τα προσροφημένα μόρια είναι πιο κοντά το ένα στο άλλο παρά στο τοίχωμα του πόρου και με αυτό τον τρόπο συγκρατούνται με ισχυρότερες δυνάμεις. Η παρουσία και άλλων προσροφημένων μορίων βελτιώνει την απόδοση της προσρόφησης. Στη θέση της διαδικασίας της διάχυσης από τη μη-προσροφημένη κατάσταση στη προσροφημένη, σχηματίζεται ένας μηνίσκος και συνεπώς τα μικροπορώδη υλικά ορίζονται καλύτερα από τον όγκο του πόρου παρά από την ειδική τους επιφάνεια. Επίσης, το σχήμα του πόρου μπορεί να επηρεάσει τον μηχανισμό πλήρωσης, καθώς μερικοί πόροι έχουν μικρότερα ανοίγματα από το μέγεθος του εσωτερικού μέρους του πόρου. Από τα διαθέσιμα προσροφητικά υλικά, που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές δειγματοληψίας αέρα, οι περισσότερες μορφές ενεργοποιημένου άνθρακα, ζεόλιθων, μοριακών κόσκινων άνθρακα και silica gel είναι μικροπορώδεις [2].

*Ανομοιομορφία συγκέντρωσης ουσιών στο ρεύμα δειγματοληψίας, λόγω τοπικών και χρονικών διακυμάνσεων*

Στο πρώτο μέρος του κεφαλαίου αυτού και ειδικότερα σε όλη τη παράγραφο 4.2, όπου γίνεται ανάλυση της διαδικασίας της μεταφοράς ουσιών από μια ρευστή φάση σε μια στερεή λόγω προσρόφησης, σε επίπεδο βιομηχανικών εφαρμογών, όλες οι εξισώσεις και τα μοντέλα πρόβλεψης συμπεριφοράς βασίζονταν στην υπόθεση ότι η συγκέντρωση της «διαλυμένης ουσίας» στην αέρια φάση για το ρεύμα τροφοδοσίας είναι σταθερή. Βέβαια, στην εφαρμογή δειγματοληψίας VOCs το ρεύμα τροφοδοσίας αντιστοιχεί στο περιβαλλοντικό αέρα, ο οποίος παρουσιάζει μια ιδιαιτερότητα, όπως έχει περιγραφεί στο κεφάλαιο 1 (βλ. § 1.5.Γ – GC/MS πεδίου): ο ατμοσφαιρικός αέρας παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις στη συγκέντρωση των ουσιών που φέρει, είτε σε απόσταση λίγων μέτρων, είτε σε χρονική διαφορά δευτερολέπτων.

Αυτή η ανομοιομορφία αναιρεί την υπόθεση της σταθερής συγκέντρωσης του ρεύματος τροφοδοσίας και μάλιστα δεν δίνεται η δυνατότητα να γίνει αυτή η παραδοχή γιατί οι διακυμάνσεις που είναι πιθανό να παρατηρηθούν μπορούν να ξεπεράσουν το 100%. Η τελική μορφή του αποτελέσματος που μπορεί να εξαχθεί από τη μέθοδο, αντιστοιχεί σε χρονικά σταθμισμένες συγκεντρώσεις (Time Weighted Average), μιας και υπολογίζεται μια συνολική ποσότητα ουσίας, που παγιδεύτηκε κατά το σύνολο του χρόνου δειγματοληψίας, ως προς το συνολικό όγκο δειγματοληψίας.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η ανάλυση πτητικών οργανικών ενώσεων με κλίνη προσροφητικού υλικού συναντά άλλο ένα εμπόδιο στο να προτυποποιηθεί μαθηματικά, πάντα σύμφωνα με το βιομηχανικό αντίστοιχο, ενώ παράλληλα γίνεται μεγαλύτερη η ανάγκη διατύπωσης απλών εμπειρικών κανόνων, που θα κατευθύνουν τον χειριστή της μεθόδου.

*Η πιθανή παρουσία υψηλού ποσοστού σχετικής υγρασίας*

Η παρουσία υδρατμών στο αέριο δείγμα, που διέρχεται διαμέσου της κλίνης του προσροφητικού υλικού, είναι ένα γεγονός που του δίνεται ιδιαίτερη σημασία, ιδιαίτερα αν συνεπάγεται μεγάλο ποσό σχετικής υγρασίας. Η υψηλή σχετική υγρασία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη διαδικασία της δειγματοληψίας VOCs, με την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης από μόρια νερού. Το γεγονός αυτό γίνεται πολύ έντονο αν το προσροφητικό υλικό είναι υδρόφιλο και γι' αυτό το λόγο έχουν τεθεί σημαντικοί περιορισμοί στον όγκο δειγματοληψίας, σε αυτή τη περίπτωση, όπως περιγράφονται στη παράγραφο 4.3.B.

Η παρουσία υψηλών ποσοστών σχετικής υγρασίας, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τη παγίδευση υψηλής ποσότητας νερού στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, μπορεί να προκαλέσει δυσχέρειες και στην ίδια την χρωματογραφική ανάλυση. Εκτός της παρεμπόδισης του χρωματογραφικού διαχωρισμού, λόγω της κατανομής των ουσιών πάνω στην υδατική φάση που βρίσκεται μέσα στη στήλη, υπάρχει η πιθανότητα απώλειας της ευαισθησίας ανιχνευτών (π.χ. ECD) ή και φθοράς τους, όπως του φασματόμετρου μάζας, σε συστήματα GC/MS. Επίσης, στη περίπτωση που χρησιμοποιείται ψυχρή παγίδα επανεστίασης, υπάρχει σημαντική πιθανότητα το υδρατμός να παγώσει, μπλοκάροντας με αυτό τον τρόπο τη διαδρομή του ρεύματος εκκρόφησης.

#### *Η επίδραση της ταχύτητας του αέρα*

Η ταχύτητα του αέρα μπορεί να είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει τη δειγματοληψία των VOCs, στη περίπτωση που αυτή βέβαια γίνεται σε εξωτερικούς χώρους. Η κίνηση του αέρα είναι δεν είναι σημαντική σε δειγματοληψία εσωτερικών χώρων αλλά και στη περίπτωση δειγματοληψίας εξωτερικών χώρων, που η ταχύτητα του ανέμου είναι μικρότερη των  $20 \text{ km h}^{-1}$ . Πάνω από αυτή τη ταχύτητα, οι σωλήνες δειγματοληψίας θα πρέπει να τοποθετούνται σε διεύθυνση κάθετη στη κατεύθυνση του ανέμου και θα πρέπει να είναι σε προστατευμένο σημείο από το άμεσο ρεύμα του ανέμου, για παράδειγμα σε ένα στέγαστρο, όταν η ταχύτητά του ξεπερνά τα  $30\text{-}40 \text{ km h}^{-1}$  [58].

#### **4.3.B. Οι πρακτικές και οι απλοί κανόνες στη δειγματοληψία, ανάλυση και προετοιμασία των παγίδων προσροφητικού υλικού**

Στο μέρος αυτό, της παραγράφου 4.3, καταγράφονται και αναλύονται οι χειρισμοί και συνεπώς ορίζονται οι πειραματικές παράμετροι κατά το στάδιο της δειγματοληψίας και της ανάλυσης των σωλήνων προσροφητικού υλικού. Επίσης, δίνονται οι βέλτιστες τιμές των πειραματικών παραμέτρων, όπως αυτές βρίσκονται στην βιβλιογραφία.

#### *Η επιλογή του κατάλληλου όγκου δειγματοληψίας*

Ο όγκος του αέρα που διέρχεται διαμέσου του σωλήνα δειγματοληψίας, με τη βοήθεια ενός μέσου κυκλοφορίας όπως μια αντλία, είναι μια από τις πιο κρίσιμες



πειραματικές παραμέτρους της δειγματοληψίας πτητικών οργανικών ενώσεων με προσροφητικό στερεό. Η αναμενόμενη συμπεριφορά της συγκέντρωσης, μιας ουσίας κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας φαίνεται στην εικόνα 4.10 ή οποία είναι μια διαφορετική εκδοχή της εικόνας 4.3 (βλ. § 4.2.B), μιας και το φαινόμενο ήδη έχει αναλυθεί σε αυτή τη παράγραφο. Η ιδιαιτερότητα της εικόνας 4.10 είναι ο ορισμός, σε γραφική απεικόνιση, του όγκου έκλυσης (breakthrough volume) που μπορεί να οριστεί για μια τέτοιου τύπου δειγματοληψία. Η EPA των ΗΠΑ, δίνει τον παρακάτω ορισμό για τον όγκο έκλυσης:

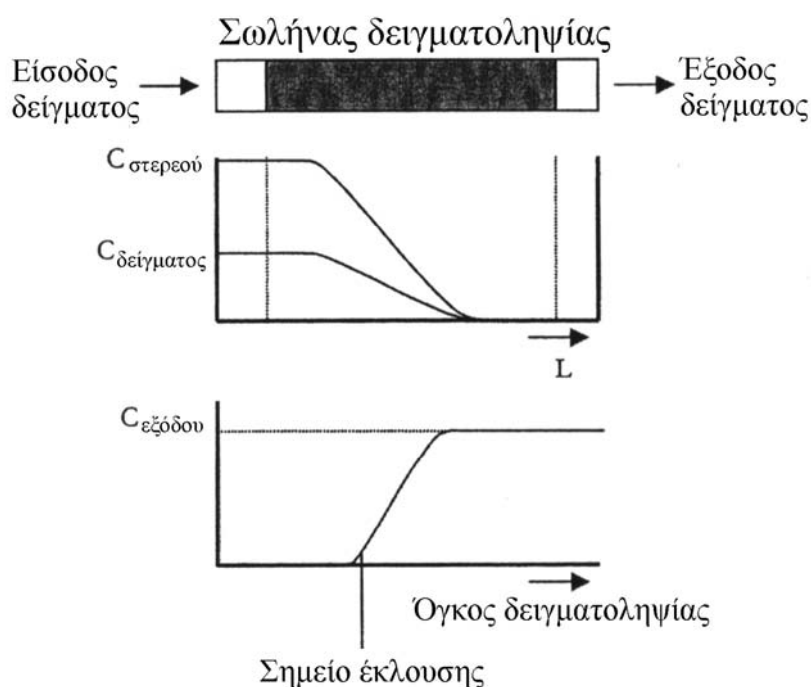
**Όγκος έκλυσης δειγματοληψίας** ορίζεται ως ο όγκος του αέρα, που περιέχει γνωστή συγκέντρωση ουσιών, που μπορεί να διέλθει διαμέσου του σωλήνα δειγματοληψίας πριν ένα ανιχνεύσιμο ποσοστό (τυπικά 5%) της ουσίας να εξέλθει από την αντίθετη πλευρά του σωλήνα, από αυτή της δειγματοληψίας. Εναλλακτικά, μπορεί να οριστεί ως ο όγκος που δειγματοληπτείται όταν η ποσότητα της αναλυόμενης ουσίας που συλλέγεται σε βοηθητικό σωλήνα δειγματοληψίας, σε σειρά, φτάσει συγκεκριμένο ποσοστό (τυπικά 5%), του συνολικού ποσού που συλλέγεται και στους 2 σωλήνες [58].

Συνεπώς, υπάρχει μια αποδεκτή απώλεια αναλυόμενης ουσίας της τάξης του 5% (αν και στη βιβλιογραφία εμφανίζεται και η τιμή του 10% ως αποδεκτή) **κατά βάρος**, και όχι με το 5% της συγκέντρωσης εξόδου της αναλυόμενης ουσίας, μετά τον κορεσμό της κλίνης, όπως μπορεί να φαίνεται από το τρίτο διάγραμμα της εικόνας 4.10.

Η ανασκόπηση άρθρων των Baltussen et. al, περιλαμβάνει συσχετίσεις και μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί, για την πρόβλεψη του όγκου έκλυσης, αλλά συνεχίζουν να ισχύουν κάτω από παραδοχές και δεν περιλαμβάνουν προβλέψεις για τις δυσκολίες που απαντώνται στο ίδιο το πεδίο, όπως η μεταβολή της συγκέντρωσης του αέρα που δειγματοληπτείται. Από την ίδια βιβλιογραφική πηγή, αξίζει να σημειωθεί μια νεώτερη τάση στη δειγματοληψία με προσροφητικό υλικό, που υποδεικνύει την συνέχιση της δειγματοληψίας μετά το χρονικό σημείο που παρατηρείται μη-αποδεκτή έκλυση, μέχρι όλες οι προς ανάλυση ουσίες είναι σε ισορροπία ανάμεσα στην στερεή και τη ρευστή φάση [86]. Ο τρόπος αυτός δειγματοληψίας, δεν εφαρμόστηκε στη διατριβή αυτή και συνεπώς δεν θα αναλυθεί σε αυτή.

Μια πρακτική προσέγγιση, πάνω στο θέμα του όγκου δειγματοληψίας, είναι αυτή που προτείνεται από την EPA στη μέθοδο TO-17 και περιλαμβάνει τον υπολογισμό του **Όγκου Ασφαλούς Δειγματοληψίας (Safe Sampling Volume – SSV)**. Ο όγκος

ασφαλούς δειγματοληψίας είναι μια τιμή όγκου αέρα, που μπορεί να διέλθει διαμέσου του σωλήνα δειγματοληψίας, χωρίς να υπάρξει αμφιβολία για τον κορεσμό του προσροφητικού υλικού. Η τιμή της παραμέτρου αυτής μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά, ενώ παράλληλα υπάρχει μια μεγάλη βάση δεδομένων για ήδη υπολογισμένους όγκους ασφαλούς δειγματοληψίας. Πριν αναφερθεί ο ορισμός του SSV, είναι αναγκαίο να οριστεί μια νέα ποσοτική παράμετρος, που αφορά την δειγματοληψία προσροφητικού υλικού, του όγκου ανάσχεσης.



Εικόνα 4.10: Η αρχή της δυναμικής δειγματοληψίας προσροφητικού υλικού. Στην κορυφή, το δείγμα αντλείται διαμέσου της παγίδας, ενώ στο μέσον, φαίνονται τα προφίλ συγκεντρώσεων κατά το μήκος της κλίνης. Στο τελευταίο διάγραμμα φαίνεται η συγκέντρωση της αναλυόμενης ουσίας σαν συνάρτηση του όγκου δειγματοληψίας.

**Όγκος ανάσχεσης (retention volume)**, ορίζεται ως ο όγκος του φέροντος αερίου, που απαιτείται να μεταφέρει μια εμβολική ποσότητα ατμών αναλυόμενης ουσίας, διαμέσου της κλίνης του προσροφητικού υλικού (ο σωλήνας δειγματοληψίας). Αυτός ο όγκος συνήθως υπολογίζεται με τη μέτρηση του όγκου του φέροντος αερίου, που απαιτείται για να εκλούσει τους ατμούς της ουσίας, στο μέγιστο σημείο της κορυφής, όπως αυτοί εξέρχονται του σωλήνα. Ο όγκος ανάσχεσης του μεθανίου αφαιρείται από το αποτέλεσμα, για να συνυπολογιστεί ο νεκρός όγκος του σωλήνα.

Ο ορισμός του όγκου ασφαλούς δειγματοληψίας εξαρτάται από τα παραπάνω και έχει ως εξής:

**Ο όγκος ασφαλούς δειγματοληψίας** συνήθως υπολογίζεται, ως αριθμητική τιμή, με το μισό του όγκου ανάσχεσης (έμμεση μέθοδος) ή με τα 2/3 του όγκου έκλουσης (άμεση μέθοδος), αν και οι δύο αυτές διαφορετικές προσεγγίσεις δεν παράγουν ταυτόσημα αποτελέσματα.

Η χρωματογραφική διαδικασία μέτρησης ή επικύρωσης των όγκων ανάσχεσης και όγκων έκλουσης, για συγκεκριμένη ουσία ενδιαφέροντος, περιλαμβάνονται στη βιβλιογραφία, όπου δίνονται οι ορισμοί [58], ενώ παράλληλα το Παράρτημα 1 της διατριβής περιλαμβάνει ένα πίνακα με τη καταλληλότητα συγκεκριμένων προσροφητικών υλικών αλλά και τους SSV, που είναι γνωστοί για τα συγκεκριμένα ζεύγη προσροφητικού-ουσίας (Πίνακας 1).

Η παραπάνω βιβλιογραφία προτείνει τη δειγματοληψία όγκου αέρα, είτε 1 είτε 4 L, αλλά πάντα οι όγκοι δειγματοληψίας αυτοί θα πρέπει να συμμορφώνονται με τους όγκους ασφαλούς δειγματοληψίας, για το ζεύγος προσροφητικού-αναλυόμενων ουσιών. Οι όγκοι δειγματοληψίας μπορούν να μειωθούν σε πιο χαμηλά επίπεδα, σε περίπτωση που υπάρχουν δεδομένα για SSV ουσιών σε ανάλογα χαμηλά επίπεδα. Πάντως, υπάρχει ο περιορισμός ότι η ρυθμιζόμενη ροή δειγματοληψίας σε συνδυασμό με τη διάρκεια δειγματοληψίας, θα πρέπει να παράγει όγκο δειγματοληψίας πάνω από 300 mL. Χαρακτηριστικά αναφέρεται, ότι ένα δείγμα των 300 mL, μπορεί να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα, σε ότι αφορά τα όρια ανίχνευσης, δηλαδή κάτω του 0,5 ppb, σε φασματόμετρο μάζας, το οποίο είναι σε λειτουργία πλήρους σάρωσης. Είναι γεγονός επίσης, ότι η ευαισθησία μπορεί να βελτιωθεί ακόμη περισσότερο, ακόμη και δέκα φορές, αν χρησιμοποιηθούν εξειδικευμένοι ανιχνευτές αέριας χρωματογραφίας (π.χ. ECD), ή φασματόμετρο μάζας σε λειτουργία παρακολούθησης επιλεγμένων ιόντων (SIM).

Η επίδραση της αυξημένης σχετικής υγρασίας, όπως αναφέρθηκε και στη προηγούμενη παράγραφο (4.3.A.) είναι σημαντική στο φαινόμενο της προσρόφησης και συνεπώς στους όγκους ασφαλούς δειγματοληψίας. Ο SSV των πτητικών οργανικών ενώσεων σε υδρόφοβα προσροφητικά υλικά (Tenax και άλλα πορώδη πολυμερή, Carbotrap και Carboxpack), είναι σχετικά ανεπηρέαστος από την υψηλή σχετική υγρασία. Προσροφητικά υλικά τύπου Spherocarb ή γραφίτοποιημένων μοριακών κόσκινων όπως τα Carboxieve SIII και Carboxen, επηρεάζονται από την υψηλή υγρασία και οι ασφαλείς όγκοι δειγματοληψίας θα πρέπει να μειωθούν 10 φορές, σε

επίπεδα σχετικής υγρασίας 90-95%. Τα υδρόφιλα μοριακά κόσκινα ζεόλιθων δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν καθόλου όταν επικρατούν συνθήκες υψηλής υγρασίας [58].

#### *Η επιλογή της κατάλληλης ροής δειγματοληψίας*

Η επιλογή του ρυθμού ογκομετρικής παροχής που ο περιβαλλοντικός αέρας διέρχεται διαμέσου του σωλήνα δειγματοληψίας, δεν φαίνεται να έχει μεγάλο εύρος διακύμανσης. Για σωλήνες εξωτερικής διαμέτρου 1/4", η ροή των 50 mL min<sup>-1</sup>, θεωρείται ως η βέλτιστη. Παρ' όλα αυτά, παρατηρείται αμελητέα απόκλιση στους όγκους ανάσχεσης για ροές από 5 ως 200 mL min<sup>-1</sup>. Γενικότερα, χρησιμοποιούνται ροές μεγαλύτερες των 10 mL min<sup>-1</sup> για να ελαχιστοποιηθούν λάθη δειγματοληψίας, που οφείλονται στην εισαγωγή VOCs, λόγω διάχυσης. Οι ροές πάνω από 200 mL min<sup>-1</sup>, δεν προτείνονται εκτός και αν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για μικρό χρονικό διάστημα, π.χ. 10 min [58].

Τυπικά παραδείγματα ροών δειγματοληψίας είναι τα ακόλουθα:

- 16 mL min<sup>-1</sup>, για τη συλλογή 1 L αέρα σε διάστημα 1 h.
- 67 mL min<sup>-1</sup>, για τη συλλογή 4 L αέρα σε διάστημα 1 h.
- 10 mL min<sup>-1</sup>, για τη συλλογή 1,8 L αέρα σε διάστημα 3 h.
- 40 mL min<sup>-1</sup>, για τη συλλογή 7,2 L αέρα σε διάστημα 3 h.

Στη προσπάθεια να γίνει μια μελέτη, πάνω στο μηχανισμό μεταφοράς των ουσιών από την αέρια φάση στο προσροφητικό στερεό, όπως στα θεωρητικά στην αρχή του κεφαλαίου, έγινε το παρακάτω case study, που αφορά τον υπολογισμό του αριθμού Péclet και την τοποθέτηση των συνθηκών πάνω στο διάγραμμα 4.7 (βλ. §4.2.Δ – σελ 92):

Ο αριθμός Péclet προσδιορίζεται από την εξίσωση:  $Pe = \frac{d_p F}{D_f S}$ , όπου:

$d_p$  – η διάμετρος των σωματιδίων του στερεού, για την οποία η αριθμητική τιμή της λαμβάνεται ίση με 0,8 mm, με τη χρήση του δεδομένου ότι τα τυπικά προσροφητικά υλικά είναι από 20 ως 80 mesh.

$F$  – η ογκομετρική ροή διαμέσου του σωλήνα και μπορεί να κυμαίνεται σύμφωνα με τα ανωτέρω από 5 ως 200 mL min<sup>-1</sup>

$D_f$  – ο συντελεστής διάχυσης της διαλυμένης ουσίας, στο συστατικό της ρευστής φάσης. Αυτή η τιμή επιλέχθηκε να είναι ο συντελεστής διάχυσης της ακετόνης στον αέρα, ίση με:  $0,109 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

$S$  – το εμβαδόν της τομής των σωλήνων δειγματοληψίας. Αν θεωρηθεί ότι ένας τυπικός σωλήνας δειγματοληψίας των 6 mm εξωτερικής διαμέτρου, έχει πάχος τοιχώματος 0,5 mm, η εσωτερική διάμετρος των 5 mm, αντιστοιχεί σε εμβαδόν  $0,196 \text{ cm}^2$ .

Για τις παραπάνω αριθμητικές τιμές ο αριθμός Péclet, υπολογίζεται από 0,3 ως περίπου 13, με τη διακύμανση να προέρχεται από το πιθανό εύρος της ροής δειγματοληψίας. Η περιοχή του διαγράμματος 4.7. (σελ. 92) που περιορίζεται από αυτές τις δύο τιμές του αριθμού Péclet, κατ' αρχάς αντιστοιχεί σε υψηλές τιμές της παραμέτρου, που εκφράζει την αποδοτικότητα της διεργασίας,  $N$  (αριθμός στοιχείων μεταφοράς ανά μονάδα μάζας). Δυστυχώς, για το συγκεκριμένο case study, δεν βρέθηκαν τιμές για τις παραμέτρους  $\psi_{pore}$ ,  $D_{pore}$ , για να εκτιμηθεί, σε ποια ισοϋψή καμπύλη της διάχυσης βρίσκονται οι συνθήκες της δειγματοληψίας. Παρ' όλα αυτά, στη περιοχή των παραπάνω αριθμών Péclet, περιλαμβάνεται το σημείο τομής των ισοϋψών καμπυλών διάχυσης, όπου το ελέγχον στάδιο της μεταφοράς μάζας είναι η αξονική διασπορά. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι φαίνεται ο μηχανισμός μεταφοράς, η αξονική διασπορά, να είναι ο κυρίαρχος της διεργασίας, παρά οι μηχανισμοί εξωτερικής μεταφοράς από το ρευστό ή τη μεταφορά στους πόρους του στερεού. Μπορεί να υποθεθεί ότι ο συγκεκριμένος μηχανισμός είναι ο μοναδικός που δεν εξαρτάται, σε μεγάλο βαθμό από τη ροή δειγματοληψίας, γεγονός που αναφέρεται και στη βιβλιογραφία.

Ανεξάρτητα από την επιλογή της τιμής της ροής δειγματοληψίας, δίνεται μεγάλη σημασία στη σταθερότητά της. Η σταθερότητα της επιλεγμένης ροής, δεν ζητείται για τη σταθερότητα του φαινομένου της προσρόφησης, μιας και η συγκέντρωση στη τροφοδοσία μπορεί να αλλάζει σημαντικά με την πάροδο του χρόνου, αλλά ουσιαστικά για λόγους σωστών υπολογισμών του όγκου δειγματοληψίας. Η πρακτική της δειγματοληψίας αέρα, στο πεδίο, είναι η μέτρηση και επιβεβαίωση, κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, της ροής του αέρα που διέρχεται διαμέσου του σωλήνα. Στο τέλος της δειγματοληψίας, η ροή δειγματοληψίας, εκφραζόμενη σε  $\text{mL min}^{-1}$ , πολλαπλασιάζεται με τη χρονική διάρκεια της (min), για να παράγει τον συνολικό όγκο

δειγματοληψίας. Σε περίπτωση που η ροή που διαπερνά το σωλήνα δειγματοληψίας, παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις, και μάλιστα συνεχώς η σημειακή επιβεβαίωση και καταγραφή των τιμών της ροής, δίνει λανθασμένα αποτελέσματα, δημιουργώντας υπό- ή υπερεκτιμήσεις του όγκου δειγματοληψίας.

#### *Οι προδιαγραφές της αντλίας δειγματοληψίας*

Οι απαιτήσεις από το σύστημα κυκλοφορίας αέρα, πάντα κατά την εφαρμογή δυναμικής δειγματοληψίας, σύμφωνα με τη μέθοδο TO-17, της επιτομής της EPA των ΗΠΑ, πάνω στη μέτρηση πτητικών οργανικών ενώσεων στον αέρα, έχουν ως εξής:

- Η επιλεγμένη αντλία κυκλοφορίας αέρα θα πρέπει να είναι ικανή να λειτουργήσει σε περιοχή από 10-200 mL min<sup>-1</sup>. Σε περίπτωση που χρησιμοποιούνται παραπάνω από μια αντλίες, θα πρέπει να επισημαίνονται ευκρινώς, για το πεδίο, ενώ θα πρέπει να λειτουργούν πάντα σύμφωνα με τις υποδείξεις του κατασκευαστή.
- Οι αντλίες τύπου σταθερής μαζικής ροής, είναι ιδανικές για την παρακολούθηση αέρα, καθώς παρέχουν μια σταθερή ροή αέρα, για μια ευρεία περιοχή τιμών αντίστασης στη ροή των σωλήνων δειγματοληψίας. Επιπροσθέτως, αντισταθμίζουν την ένταση δειγματοληψίας, για μικρές διακύμανσης της αντίστασης ροής, ανάμεσα στους διαφορετικούς σωλήνες που χρησιμοποιούνται.
- Η σύνδεση των σωλήνων με την αντλία θα πρέπει να γίνεται με εύκαμπτο σωλήνα, ο οποίος δεν εκλύει αέρια και ειδικότερα πτητικές οργανικές ενώσεις.
- Η ροή δειγματοληψίας μπορεί να βαθμονομείται με αντίστοιχες συσκευές, αλλά αυτή θα πρέπει να γίνεται με την χρήση ίδιου τύπου σωλήνων, με αυτούς που θα γίνει η δειγματοληψία στο πεδίο. Η τελική βαθμονόμηση της αντλίας, για την επιλογή της ακριβούς τιμής της ροής, θα πρέπει να γίνει στο ίδιο το πεδίο, και με τον ίδιο τον τρέχοντα σωλήνα δειγματοληψίας.
- Η ροή του αέρα δειγματοληψίας, θα πρέπει να επανελέγχεται στο τέλος της κάθε περιόδου δειγματοληψίας, για να εξασφαλίζεται η διατήρηση της ροής σε σταθερά επίπεδα, σε όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Η ροή που μετριέται μετά το τέλος της δειγματοληψίας, θα πρέπει να

βρίσκεται μέσα στα πλαίσια του 10% απόκλισης από αυτή που μετρήθηκε στην αρχή της, για να θεωρηθεί η λήψη του δείγματος έγκυρη.

- Αν η ατμόσφαιρα, από την οποία λαμβάνεται το δείγμα, περιέχει αξιοσημείωτα επίπεδα σωματιδίων, σκόνης ή αερολυμάτων, θα πρέπει να συνδεθεί ένα φίλτρο Teflon 2- $\mu\text{m}$  ή ένας σωλήνας (από μέταλλο, γυαλί, με εσωτερική επικάλυψη γυαλιού, ή ανοξειδωτου χάλυβα με επικάλυψη τετηγμένης πυριτίας) που περιέχει ένα μικρό πόμα καθαρού υαλοβάμβακα, πριν το άκρο δειγματοληψία του σωλήνα προσροφητικού υλικού. Οι συνδέσεις θα πρέπει να γίνουν με συνδέσεις τύπου Swagelock, με *ferrule* PTFE.

*Προετοιμασία, μεταφορά και αποθήκευση των σωλήνων προς και από την τοποθεσία δειγματοληψίας*

Οι έτοιμοι σωλήνες δειγματοληψίας, προς χρήση (βλ. Επόμενη παράγραφο «Αναγέννηση σωλήνων δειγματοληψίας και απαιτούμενος εξοπλισμός»), πρέπει να καλύπτονται αεροστεγώς, με τύπου Swagelock, μεταλλικά *caps*, συνδυσασμένα με *ferrule* από PTFE. Τα *caps* θα πρέπει να κλείνονται, με το σπείρωμα τους, με το χέρι και στη συνέχεια να προστίθεται «σφίξιμο» μόνο κατά 1/4 της στροφής, με κλειδί. Για τη στεγανοποίηση των σωλήνων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και φύλλο αλουμινίου και στη περίπτωση αυτή, οι σωλήνες θα πρέπει να καλύπτονται ο καθένας ξεχωριστά. Οι παρτίδες, έτοιμων προς χρήση σωλήνων θα πρέπει να αποθηκεύονται και να μεταφέρονται μέσα σε ένα φορέα, πολλαπλών σωλήνων, ο οποίος είναι αδιαφανής, καθαρός και αεροστεγής.

Οι έτοιμοι σωλήνες δειγματοληψίας, με την παραπάνω στεγανοποίηση, αποθηκεύονται σε ψυγείο, το οποίο δεν περιέχει άλλα αντικείμενα που μπορούν να παράγουν οργανικούς ατμούς και στη συντήρηση, δηλαδή στους 4°C, αν δεν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ακριβώς την ίδια ημέρα μετά την αναγέννησή τους. Σε ειδικές περιπτώσεις, θα πρέπει να τοποθετηθεί στον κοινό φορέα αποθήκευσης των σωλήνων, ένα πακέτο από καθαρό προσροφητικό υλικό, π.χ. μίγμα ενεργοποιημένου charcoal και silica gel, για να εξασφαλισθούν «καθαρές» συνθήκες αποθήκευσης.

Στη τοποθεσία δειγματοληψίας, οι σωλήνες θα πρέπει να διατηρούνται στο φορέα αποθήκευσης και μεταφοράς, ενώ πριν τη δειγματοληψία θα πρέπει να αφεθούν να εξισορροπήσουν θερμοκρασιακά με το περιβάλλον. Η απομάκρυνση από το φορέα

μεταφοράς, θα πρέπει να γίνει με καθαρά γάντια, ενώ οι σωλήνες δειγματοληψίας θα πρέπει να πωματίζονται ξανά, αμέσως μετά το τέλος της δειγματοληψίας, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, όπως της προετοιμασίας τους, με *caps* και PTFE *ferrules*, αλλά και με την προσθήκη επικάλυψης με φύλλο αλουμινίου.

Οι σωλήνες που περιέχουν δείγμα, αν δεν πρόκειται να αναλυθούν την ίδια μέρα, με αυτή της λήψης του δείγματος, θα πρέπει να αποθηκεύονται σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 4°C και σε συνθήκες «καθαρότητας από VOCs» αντίστοιχες με αυτές που περιγράφηκαν παραπάνω.

Οι παραπάνω, αρκετά αυστηρές διαδικασίες είναι απαραίτητες για την ελαχιστοποίηση της παρουσίας ουσιών artifact. Ο όρος artifact αντιπροσωπεύει τις ουσίες που δεν ανήκουν στο δείγμα του αέρα, αλλά είναι προϊόντα είτε αποικοδόμησης είτε αντίδρασης των ουσιών του δείγματος και ουσίες που ανήκουν στον φορέα από πλημμελή αναγέννηση ή αποικοδόμηση του προσροφητικού υλικού. Επίσης artifact μπορούν να είναι αποτέλεσμα των ουσιών από το περιβάλλον μεταφοράς και αποθήκευσης του δείγματος. Ο στόχος των διαδικασιών αυτών είναι η διατήρηση του επιπέδου των artifact κάτω από το 10% της ποσότητας της κάθε μεμονωμένης ουσίας του δείγματος (όχι της συνολικής ποσότητάς όλων των ουσιών του). Τα προσροφητικά υλικά που επιβαρύνουν το δείγμα με αξιοσημείωτα επίπεδα artifact, είναι τα ανθρακοειδή προσροφητικά και τα πορώδη πολυμερή, με κυριότερο αντιπρόσωπο το Tenax, αλλά σε ποσότητες που κυμαίνονται από 0,01 σε 0,1 ng. Τέτοιες ποσότητες artifact κρίνονται ικανοποιητικές, αν ληφθεί υπ' όψιν ότι η μάζα κάθε αναλυόμενης ουσίας, σύμφωνα με τον πίνακα 4.1, κυμαίνεται από 5 ng ως 10 μg. Ακόμη και αν γίνεται δειγματοληψία από «υπερκαθαρές» τοποθεσίες, η μάζα αναλυόμενης ουσίας που κατακρατάται ξεπερνά συνήθως τα 0,1 ng.

Σε ότι αφορά τη δημιουργία artifact, **από την μακροχρόνια αποθήκευση τους**, υπάρχουν βιβλιογραφικές πηγές, που αναφέρουν τις χαρακτηριστικές περιπτώσεις των προσροφητικών υλικών (α) Carbotrap/ Carbo-pack C, Carbotrap/Carbo-pack B και Carbosieve SIII, σε σωλήνες πολλαπλών στρωμάτων και (β) Tenax GR, από ερευνητές που σφράγιζαν τις παγίδες με *caps* και *ferrules*, τα οποία υλικά μετρήθηκε να εμφανίζουν επίπεδα ποσοτήτων artifact από 0,01 ως 0,1 ng (αποθήκευση 1-2 μήνες) και 0,1 ng (αποθήκευση μετά από 6 μήνες), αντίστοιχα.



*Αναγέννηση σωλήνων δειγματοληψίας και απαιτούμενος εξοπλισμός*

Η σωστή απομάκρυνση οποιασδήποτε υπολειμματικής ποσότητας ουσίας, από τους σωλήνες δειγματοληψίας, που μπορεί να έχει προέλθει από την μη-ποσοτική εκρόφηση ή την κακή αποθήκευση, είναι μια κρίσιμη διαδικασία η οποία μπορεί να μειώσει σημαντικά τα επίπεδα artifact. Η αναγέννηση των σωλήνων, γίνεται με τη χρήση θέρμανσης και ροής υπερκαθαρού αδρανούς φέροντος αερίου. Στη περίπτωση που οι σωλήνες έχουν προετοιμαστεί πληρωθεί από στερεό που διατίθεται εμπορικά μόνο του, η διαδικασία της αναγέννησης καλύπτει στο σύνολο την προετοιμασία του υλικού, χωρίς να υπάρχει ανάγκη για οποιασδήποτε μορφής υγρού ξεπλύματος ή προεπεξεργασίας. Οι προτεινόμενες συνθήκες αναγέννησης, από τους προμηθευτές των στερεών, φαίνονται στον Πίνακα 3, του Παραρτήματος 1. Αυτές οι συνθήκες θα πρέπει να διατηρούνται τουλάχιστον 2 h, ειδικά αν ο σωλήνας είναι καινούργιος (αγορά ή γέμισμα) ή η αναλυτική του ιστορία είναι άγνωστη.

Οι σωλήνες οι οποίοι, μετά το πέρας της ανάλυσής τους, έχουν αποθηκευθεί κανονικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μέσα σε 1 μήνα, ενώ αν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε ατμόσφαιρες με αναμενόμενη συγκέντρωση ουσιών πάνω του 10 ppb, δεν χρειάζονται αναγέννηση. Παρ' όλα αυτά, οι σωλήνες που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την μέτρηση σε χαμηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης, θα πρέπει να προετοιμάζονται με μια αναγέννηση 10-15 min.

Ο εξοπλισμός της αναγέννησης μπορεί να είναι είτε ο βασικός εξοπλισμός εκρόφησης είτε ένα ανεξάρτητο σύστημα αναγέννησης. Στην περίπτωση που ισχύει η πρώτη υπόθεση θα πρέπει ο εισαγωγέας θερμικής εκρόφησης να διαθέτει μια φάση λειτουργίας «αφοσιωμένη» στην αναγέννηση, όπου η εκροή φέροντος, από βεβαρημένους σωλήνες, κατευθύνεται σε σημεία που δεν θεωρούνται οργανικά σημεία του συστήματος, όπως η παγίδα επανεστίασης. Και στις δύο περιπτώσεις, απαιτείται θερμοστάτηση με ακρίβεια  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  και εύρος θερμοκρασιών τουλάχιστον τόσο μεγάλο όσο του θερμικού εκροφητή, ενώ παράλληλα να μπορεί να προσφέρεται φέρον αέριο με ροές από 50-100 mL min<sup>-1</sup> [58].

## 4.4. Προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται στη

### δειγματοληψία VOCs

Τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται στη θερμική εκρόφηση, δεν είναι σχεδόν ποτέ κοινά με αυτά της εκρόφησης διαλύτη, όπως το ενεργοποιημένο charcoal και το silica gel. Αυτό γίνεται γιατί η αυξημένη επιφανειακή δραστηριότητα των προσροφητικών εκρόφησης διαλύτη, μπορεί να οδηγήσει στην αποικοδόμηση του δείγματος ειδικά στις υψηλές θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται στη θερμική εκρόφηση. Αντιστοίχως, τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται στη θερμική εκρόφηση, όπως το Tenax και το Carbotrap, χρησιμοποιούνται σπανιότατα στην εκρόφηση διαλύτη καθώς οι χωρητικότητές τους δεν είναι συμβατές με μεγάλους όγκους δειγματοληψίας και μάλιστα σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Βέβαια, υπάρχουν περιπτώσεις αλληλοκάλυψης, όπως για παράδειγμα το Chromosorb 106, το οποίο χρησιμοποιείται συχνά για τη δειγματοληψία μεσαίων και υψηλών συγκεντρώσεων VOCs, είτε με θερμική είτε με εκρόφηση διαλύτη. Οι ιδιότητες των κύριων ομάδων των προσροφητικών υλικών αναλύονται στις επόμενες παραγράφους, ενώ στον Πίνακα 2, του παραρτήματος 1, υπάρχει ένας αναλυτικός και πολύ χρήσιμος πίνακας με τις ιδιότητές τους, ανά εμπορικό προϊόν.

#### *Tenax TA*

Το προσροφητικό υλικό αυτό, το οποίο αναφέρεται και συχνά απλά σαν Tenax, παρουσιάζει μακροπόρους και είναι ένα ήμι-κρυσταλλικό πολυμερές που παρασκευάζεται από το diphenyl-p-phenylene oxide (DPPO). Έχει μια σχετικά χαμηλή ειδική επιφάνεια ( $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Συνεπώς παρουσιάζει μικρή χωρητικότητα προσρόφησης οπότε οι εφαρμογές του περιορίζονται σε περιβάλλοντα μετρίων συγκεντρώσεων VOCs. Παρ' όλα αυτά η δυνατότητά του να αναγεννάται θερμικά με ελάχιστο υπόβαθρο ουσιών (μικρότερο του  $1 \text{ ng}$  ανά ουσία), μαζί με την μεγάλη σταθερότητά του σε υψηλές θερμοκρασίες, που επιτρέπει την ανάκτηση αρκετών ήμι-πτητικών ουσιών, το κάνουν ένα χρήσιμο υλικό για την συλλογή πολλαπλών οργανικών ουσιών από ατμόσφαιρες χαμηλών συγκεντρώσεων, όπως σε περιπτώσεις ποιότητας αέρα ή αέρα εσωτερικών χώρων. Επίσης, το Tenax έχει συνδεθεί με γραφίτη (Tenax GR) σε διάφορες αναλογίες, αλλά είναι συζητήσιμο αν προσφέρει οποιοδήποτε πλεονέκτημα από την λύση των ξεχωριστών κλινών. Το Tenax προσβάλλεται από οξειδωτικά αέρια

όπως το όζον και τα οξείδια του αζώτου, σχηματίζοντας artifacts όπως η ακετοφαινόνη και το 2,6-διφαινυλο-p-βενζοκινόνη. Γι' αυτό το λόγο, προτείνεται η χρήση διατάξεων απομάκρυνσης όζοντος για την ελαχιστοποίηση των παραπάνω προβλημάτων. Είναι σχετικά υδροφοβικό, αν η χωρητικότητα για πολικές ενώσεις, όπως οι αλκοόλες, φαίνεται να αυξάνεται σε υψηλά επίπεδα σχετικής υγρασίας, το οποίο υποδεικνύει περισσότερη λήψη νερού. Η σχετικά αδρανής του φύση, η μεγάλη θερμική σταθερότητά του και οι ταχύτατες κινητικές εκρόφησης το κάνουν ένα πολύ επαρκές υλικό για την χρήση του σε δευτερογενείς ψυχρές παγίδες.

#### *Chromosorb 106*

Έχει μεγαλύτερη χωρητικότητα από το Tenax και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις VOCs στον αέρα. Η θερμική του σταθερότητα είναι χαμηλότερη από αυτή του Tenax και συνεπώς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση ημι-πτητικών ενώσεων ή για την ανάμιξή του με άλλα προσροφητικά υλικά. Επίσης, δεν μπορεί να αναγεννηθεί σε τόσο χαμηλό επίπεδο υποβάθρου ουσιών, ειδικότερα για τις αρωματικές ουσίες, ενώ το υπόβαθρο τείνει να αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου αποθήκευσης. Δεν είναι κατάλληλο για την ακριβή δειγματοληψία σε επίπεδο ppb, αν και παραμένει ένα από τα πιο δημοφιλή προσροφητικά υλικά για εφαρμογές βιομηχανικής υγιεινής. Είναι εξαιρετικά υδροφοβικό και δεν επηρεάζεται από το όζον. Επίσης, το Porapak N έχει χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές θερμικής εκρόφησης, όπως και το Porapak S.

#### *Γραφίτοποιημένοι Άνθρακες*

Τυπικά παραδείγματα τέτοιων προσροφητικών υλικών είναι η ομάδα των Carbotrap. Το Carbotrap C έχει χαμηλή ειδική επιφάνεια (περίπου  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) και χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλα προσροφητικά υλικά σε σωλήνες πολλαπλών στρωμάτων. Το Carbotrap B, το οποίο είναι και γνωστό και απλά σαν Carbotrap, που έχει αυξημένη ειδική επιφάνεια ( $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), μερικές φορές χρησιμοποιείται μόνο του αλλά πιο συχνά βρίσκεται σε σχηματισμούς με άλλα αντίστοιχα υλικά. Οι γραφίτοποιημένοι άνθρακες κατασκευάζονται από μαύρο άνθρακα (carbon black) και τείνουν να είναι μαλακοί και εύθραυστοι, το οποίο μπορεί να προκαλέσει προβλήματα αν τα μικροσκοπικά σωματίδια τους εισέλθουν στον εξοπλισμό της θερμικής εκρόφησης. Είναι σχετικά υδρόφοβοι δεν απορροφούν υγρασία. Επίσης, ορισμένες ουσίες, όπως τα τερπένια και οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες μπορούν να είναι

ασταθείς όταν παγιδεύονται από αυτά τα προσροφητικά υλικά. Το όζον δεν αντιδρά με το στερεό προσρόφησης και συνεπώς δεν παράγονται artifacts. Αρκετά πρόσφατα, μια εκδοχή με υψηλή ειδική επιφάνεια έχει αναπτυχθεί, το οποίο υπόσχεται να έχει πολύ χρήσιμες εφαρμογές.

#### *Μοριακά Κόσκινα Άνθρακα*

Τα μοριακά κόσκινα άνθρακα χρησιμοποιούνται σπάνια μόνα τους, εκτός και αν ζητείται η ανίχνευση μιας συγκεκριμένης ουσίας. Χρησιμοποιούνται τυπικά σαν το τελευταίο κομμάτι μιας παγίδας πολλών στρωμάτων. Απαιτούνται για την συλλογή των πιο πτητικών οργανικών ενώσεων, και κατακρατούν μόρια νερού. Το νερό μπορεί να είναι ένα πρόβλημα στις αναλύσεις θερμικής εκρόφησης, είτε επειδή μπορεί να παγώσει στην ψυχρή παγίδα και να την μπλοκάρει, είτε γιατί κατά το στάδιο της ταχύτατης θέρμανσης να δημιουργήσει στιγμιαία υπερπίεση, είτε για το λόγο ότι μπορεί να αλλάξει την πολικότητα του φέροντος αερίου. Μια ροή φέροντος αερίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 30 ως 300 mL έχει δείξει ότι μπορεί να απομακρύνει το περισσότερο παγιδευμένο νερό χωρίς την απώλεια αναλυόμενων ουσιών. Υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμες μορφές μοριακών κόσκινων π.χ. Carbosieve S-III, Carboxen 1000, Carboxen 1003, Spherocharb, Anasorb CMS. Τα μοριακά κόσκινα ζεόλιθου χρησιμοποιούνται για λίγες μεθόδους, για παράδειγμα στην δειγματοληψία βουταδιένιου ή υποξειδίου του αζώτου.

#### *Προσροφητικά υλικά για δειγματοληψία ανόργανων ουσιών και ατμών*

Η ανάπτυξη αυτών των στερεών έγινε λόγω του γεγονότος ότι μερικά ανόργανα αέρια και ατμοί είναι σημαντικά, ειδικότερα στην βιομηχανική υγιεινή. Ένα μίγμα οξειδίου χαλκού/ μαγγανίου χρησιμοποιείται για την συλλογή ατμών υδραργύρου. Silica gel υψηλής καθαρότητας χρησιμοποιείται για την συλλογή ατμών οξέων (π.χ. υδροχλωρικό, νιτρικό). Επίσης, προσροφητικά υλικά με επικάλυψη οξέος χρησιμοποιούνται για βασικά αέρια όπως η αμμωνία, η φωσφίνη και η υδραζίνη. Το charcoal που έχει επεξεργασθεί με αλκάλι χρησιμοποιείται για την συλλογή διοξειδίου του θείου. Η τριαιθανολαμίνη που έχει επιστρωθεί σε αδρανές στερεό χρησιμοποιείται συχνά για τα οξείδια του αζώτου και το διοξείδιο του θείου. Η συνήθης πρακτική είναι η χρήση συσκευών μέτρησης πραγματικού χρόνου, για περισσότερες από αυτές τις εφαρμογές [2].

*Σωλήνες δειγματοληψίας πολυστρωματικού προσροφητικού υλικού*

Είναι γεγονός πάντως, ότι η πιο δημοφιλής επιλογή της βιβλιογραφίας, για το σχηματισμό των προσροφητικών υλικών μέσα στους σωλήνες δειγματοληψίας είναι, η χρήση **πολλαπλών στρωμάτων**. Ένας τέτοιος τυπικός συνδυασμός είναι η χρήση Tenax TA ή Tenax GR, με κάποιας μορφής μοριακά κόσκινα και με γραφίτοποιημένο άνθρακα χαμηλής/ μέτριας ειδικής επιφάνειας. Η χρήση αυτών των σωλήνων δειγματοληψίας έχει το πλεονέκτημα, ότι είναι δυνατόν να γίνει η συλλογή των περισσότερων πτητικών οργανικών ενώσεων ενδιαφέροντος, σε ένα μοναδικό δείγμα και συνεπώς, πάντα κάτω από τις κατάλληλες χρωματογραφικές συνθήκες (στήλη και θερμοπρογραμματισμός στήλης) να λαμβάνεται το αποτέλεσμα σε μια ανάλυση [2]. Η Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA), προτείνει τους παρακάτω σχηματισμούς πολυστρωματικών σωλήνων δειγματοληψίας:

**Σχηματισμός 1:** Περιέχει 30 mm Tenax GR και 25 mm Carborack B, τα οποία διαχωρίζονται με 3 mm, μη-πυριτιωμένου και προεπεξεργασμένου υαλοβάμβακα. Είναι κατάλληλος για ουσίες των οποίων η πτητικότητα κυμαίνεται από αυτή του n-C<sub>6</sub> ως αυτή του n-C<sub>20</sub> και για όγκους αέρα μέχρι 2 L, σε οποιοδήποτε επίπεδο σχετικής υγρασίας. Ο επιλεγμένος όγκος δειγματοληψίας μπορεί να φθάσει στα 5 L ή και περισσότερο για ουσίες που η πτητικότητα τους ξεπερνά αυτή του n-C<sub>7</sub>.

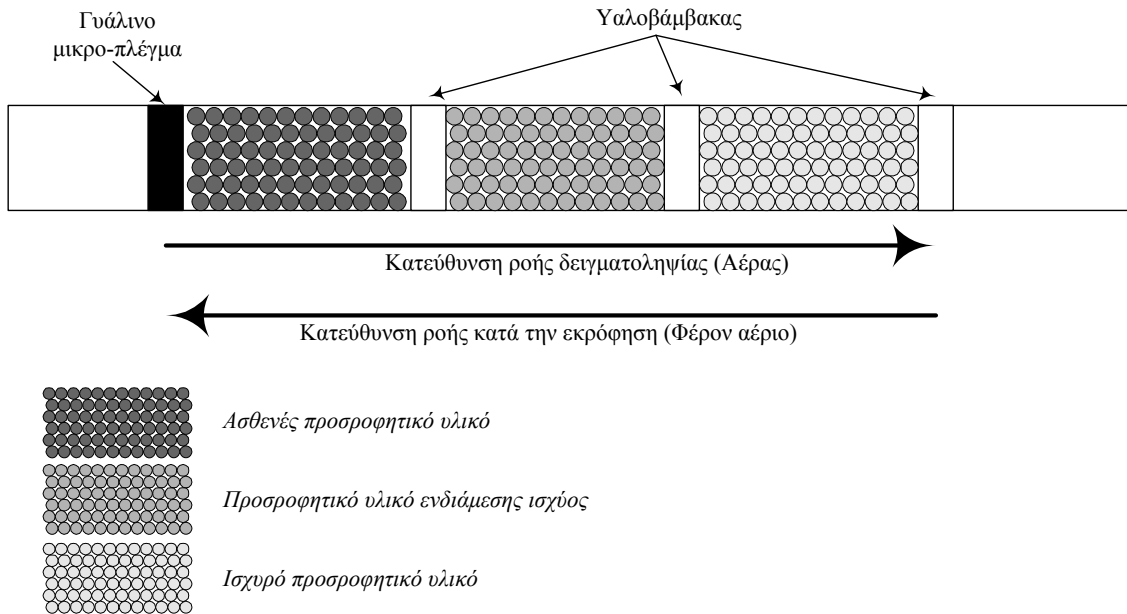
**Σχηματισμός 2:** Περιέχει 35 mm Carborack B και 10 mm Carbosieve SIII ή Carboxen 1000, που διαχωρίζονται μεταξύ τους με υαλοβάμβακα. Αυτός ο σωλήνας δειγματοληψίας είναι κατάλληλος για ουσίες με εύρος πτητικότητας αντίστοιχη των n-C<sub>3</sub> και n-C<sub>12</sub>. Ο όγκος δειγματοληψίας προτείνεται να φτάνει τα 2 L, σε περιβαλλοντικό αέρα με σχετική υγρασία κάτω του 65% και θερμοκρασία κάτω των 30°C. Στη περίπτωση που επικρατούν συνθήκες με σχετική υγρασία πάνω από 65% και θερμοκρασία πάνω από 30°C, ο όγκος δειγματοληψίας θα πρέπει να μειωθεί στα 0,5 L. Ο όγκος δειγματοληψίας μπορεί να μεγαλώσει ως τα 5 L ή και περισσότερα για ουσίες με πτητικότητα χαμηλότερη από αυτή του n-C<sub>4</sub>. Όταν έχει γίνει δειγματοληψία από αέρα με μεγάλο ποσοστό υγρασίας θα επιβάλλεται να ακολουθηθεί διαδικασία απομάκρυνσης υγρασίας (dry purge) ή να χρησιμοποιηθεί διαχωρισμός δείγματος με υψηλή αναλογία διαχωρισμού (split ratio) κατά την ανάλυση.

**Σχηματισμός 3:** Περιέχει 13 mm από Carborack C, 25 mm από Carborack B και 13 mm Carbosieve SIII ή Carboxen 1000, τα οποία διαχωρίζονται μεταξύ τους με 3 mm υαλοβάμβακα. Είναι κατάλληλο για ενώσεις των οποίων η πτητικότητα κυμαίνεται στα επίπεδα αυτών των n-C<sub>3</sub> ως n-C<sub>16</sub> και ενδείκνυται για δειγματοληψία

αέριων όγκων ως 2 L και σε συνθήκες κάτω σχετικής υγρασίας κάτω από 65% και θερμοκρασίες κάτω από 30°C. Στη περίπτωση που επικρατούν συνθήκες με σχετική υγρασία πάνω από 65% και θερμοκρασία πάνω από 30°C, ο όγκος δειγματοληψίας θα πρέπει να μειωθεί στα 0,5 L. Ο όγκος δειγματοληψίας μπορεί να μεγαλώσει ως τα 5 L ή και περισσότερα για ουσίες με πτητικότητα χαμηλότερη από αυτή του n-C<sub>4</sub>. Όταν έχει γίνει δειγματοληψία από αέρα με μεγάλο ποσοστό υγρασίας θα επιβάλλεται να ακολουθηθεί διαδικασία απομάκρυνσης υγρασίας (dry purge) ή να χρησιμοποιηθεί διαχωρισμός δείγματος με υψηλή αναλογία διαχωρισμού (split ratio) κατά την ανάλυση [58].

Η ιδιαιτερότητα των πολυστρωματικών σωλήνων δειγματοληψίας είναι ότι οι διαδικασίες της δειγματοληψίας και της εκρόφησης έχουν συγκεκριμένη κατεύθυνση ροής αέρα και φέροντος αδρανούς αερίου, αντίστοιχα, και μάλιστα οι δύο αυτές κατευθύνσεις είναι αντίρροπες. Τα προσροφητικά υλικά τοποθετούνται μέσα στον σωλήνα δειγματοληψίας, σε σειρά σύμφωνα με την ισχύ τους.

Ο όρος ισχύς προσροφητικού υλικού χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη συνάφεια του με τις πτητικές οργανικές ενώσεις. Ένα ισχυρό προσροφητικό υλικό είναι αυτό που προσφέρει μεγαλύτερους όγκους ασφαλούς δειγματοληψίας για όλα ή περισσότερα από τα VOCs, σε σχέση με ένα άλλο πιο ασθενές. Γενικότερα, η ισχύς του πληρωτικού στερεού συσχετίζεται με την ειδική επιφάνεια του στερεού, αν και υπάρχουν εξαιρέσεις σε αυτό τον κανόνα. Οι όγκοι ασφαλούς δειγματοληψίας των περισσότερων, αν όχι όλων των VOCs, θα είναι μεγαλύτεροι αν η ειδική επιφάνεια του στερεού είναι π.χ. δεκαπλάσια από ενός άλλου. Έχει διατυπωθεί ένας απλός εμπειρικός κανόνας, ότι τα προσροφητικά υλικά περιγράφονται ως ασθενή όταν παρουσιάζουν επιφάνεια μικρότερη των 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (με τυπικούς αντιπροσώπους: Tenax, Carborpack/ Carbotrap C, Anasorb GCB2), ενδιάμεσης ισχύος αν η ειδική επιφάνεια κυμαίνεται από 100 ως 500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (π.χ. Carborpack/ Carbotrap B, Anasorb GCB1 και όλα τα προϊόντα με κωδική ονομασία Porapak και Chromosorb) και ισχυρά αν η ειδική επιφάνεια είναι περίπου 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (σε αυτή την κατηγορία συμπεριλαμβάνονται όλα τα πληρωτικά υλικά με κωδικές ονομασίες SpheroCarb, Carbosieve III, Carboxen 1000 και Anasorb CMS).



Εικόνα 4.11: Η τοποθέτηση των διαφορετικών προσροφητικών υλικών σε ένα πολυστρωματικό σωλήνα δειγματοληψίας, σύμφωνα με την ισχύ τους. Επίσης, φαίνονται οι αντίρροπες κατευθύνσεις δειγματοληψίας και εκρόφησης.

Οι κατευθύνσεις δειγματοληψίας και εκρόφησης φαίνονται στην εικόνα 4.11. Κατά το στάδιο της δειγματοληψίας, οι προς ανάλυση ουσίες εισέρχονται στο σωλήνα και έρχονται πρώτα σε επαφή με το λιγότερο ισχυρό προσροφητικό υλικό. Οι ουσίες που μπορούν να παγιδευτούν εύκολα (π.χ. αυτές με μεγάλο μοριακό βάρος) κατακρατούνται σε αυτό το στρώμα. Οι πιο πτητικές ουσίες, που είναι και πιο δύσκολο να παγιδευτούν, προχωρούν μέσα στο σωλήνα και έρχονται σε επαφή με προσροφητικά υλικά, με συνεχώς αυξανόμενη ισχύ. Αυτές οι πτητικές οργανικές ενώσεις σταματούν στο κατάλληλο προσροφητικό, πριν συναντήσουν ένα υλικό που είναι πολύ ισχυρό και συνεπώς να δημιουργηθεί δυσχέρεια στην εκρόφηση. Με αυτό τον τρόπο, όταν τηρείται η κατεύθυνση δειγματοληψίας, κάθε προσροφητικό υλικό προστατεύει το επόμενο και πιο ισχυρό από την αλληλεπίδρασή του με προς ανάλυση ουσίες που δεν είναι τότε εύκολο να εκροφηθούν.

Σε περίπτωση που δεν γίνει δειγματοληψία από το σωστό άκρο του πολυστρωματικού σωλήνα, αναιρούνται όσα αναφέρθηκαν παραπάνω με αποτέλεσμα να παγιδευτούν οι λιγότερο πτητικές ουσίες στο πιο ισχυρό προσροφητικό υλικό και να υπάρξουν σημαντικά προβλήματα στην εκρόφηση. Παράλληλα, ο πιθανός κορεσμός του ισχυρού προσροφητικού υλικού θα επιτρέψει τη διέλευση των περισσότερο πτητικών οργανικών ενώσεων προς τα λιγότερα ισχυρά προσροφητικά υλικά, όπου δεν είναι δυνατή η κατακράτηση και συνεπώς υπάρχει απώλεια αναλυόμενης ουσίας. Γι' αυτό το λόγο, οι εμπορικά διαθέσιμοι σωλήνες δειγματοληψίας είτε έχουν

επισημασμένο το άκρο δειγματοληψίας (στο άλλο άκρο συνδέεται η αντλία) είτε την επισήμανση της κατεύθυνσης δειγματοληψίας.

Η εκρόφιση των παγιδευμένων ουσιών απαιτεί την αντίθετη κατεύθυνση της ροής από αυτή της δειγματοληψίας. Στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν η ισορροπία για τις προς ανάλυση ουσίες ανάμεσα στη ρευστή και τη στερεή φάση, περνά σε συνθήκες μη-ευνοϊκής ισορροπίας και συνεπώς η ισχύς των προσροφητικών δεν παίζει σημαντικό ρόλο. Απλά, οι λιγότερο πτητικές ενώσεις, που έχουν παραμείνει στο λιγότερο ισχυρό προσροφητικό υλικό, είναι πιο κοντά στην έξοδο του σωλήνα και συνεπώς η εκρόφισή τους υποβοηθείται, αλλά και ούτε έχουν να περάσουν από το ισχυρότερο προσροφητικό, όπου είναι πιθανή η κατακράτησή τους. Ανάλογα, οι περισσότερο πτητικές ενώσεις, των οποίων τα μόρια είναι μικρότερα και ευκίνητα δεν επηρεάζονται είτε από την παραπάνω «διαδρομή» που έχουν να κάνουν μέσα στο σωλήνα, αλλά ούτε και υπάρχει το ενδεχόμενο να κατακρατηθούν δευτερογενώς από τα υπόλοιπα, πιο ασθενή προσροφητικά υλικά.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

---

---

# ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ - ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ & ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

---

### 5.1. Εισαγωγή

Οι επιλογές για τη βαθμονόμηση του αναλυτικού συστήματος, αλλά και οι διαδικασίες για την επιβεβαίωση και την διασφάλιση των αναλυτικών αποτελεσμάτων, αποτελεί ένα ξεχωριστό κεφάλαιο της διατριβής αυτής, μιας και η ίδια η βιβλιογραφία δίνει ιδιαίτερη σημασία σε αυτές τις δύο θεματικές περιοχές. Είναι γεγονός, ότι η βαθμονόμηση μιας αναλυτικής διαδικασίας που περιλαμβάνει τη δειγματοληψία σε παγίδες προσροφητικών υλικών, απαιτεί τη χρήση αερίων προτύπων, των οποίων η δυσκολία έγκειται στο να παρασκευασθούν με μεγάλη αξιοπιστία και ακρίβεια. Αντίστοιχα, η διασφάλιση της ποιότητας των αποτελεσμάτων είναι εξίσου σημαντική, μιας και η αναλυτική διαδικασία αφορά αρκετά βήματα, στα οποία παίζει ρόλο και το ανθρώπινο λάθος και η λειτουργία των οργάνων. Είναι χαρακτηριστικό ότι υπάρχουν ταυτόχρονα 3 διαδικασίες των οποίων πρέπει να εξασφαλισθεί η 100% αποδοτικότητα: η προσρόφηση (δειγματοληψία), η εκρόφηση και ταυτόχρονη ποσοτική επανεστίαση των εκροφούμενων ουσιών στη δευτερογενή παγίδα και η εκρόφηση από τη παγίδα επανεστίασης.

### 5.2. Βαθμονόμηση

Η βασική αρχή που χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση της αναλυτικής μεθόδου, είναι το επιτυχές «γέμισμα» ενός ή περισσότερων σωλήνων δειγματοληψίας με μια γνωστή ποσότητα από τις ουσίες που αναμένεται να μετρηθούν στο πεδίο. Το ζητούμενο είναι η συγκεκριμένη ποσότητα να παρουσιάζει ακρίβεια και αναπαραγωγιμότητα, με το όριο του 10%, του θέτει η ΕΡΑ των ΗΠΑ, να είναι αρκετά ρεαλιστικό για αυτού του είδους τις εφαρμογές. Η ανάλυση των σωλήνων που

περιέχουν τα πρότυπα μίγματα, παράγει στη συνέχεια μια καμπύλη βαθμονόμησης από την οποία μπορεί να υπολογισθεί η ποσότητα της συγκεκριμένης ουσίας που έφτασε στον ανιχνευτή από το άγνωστο δείγμα. Τέλος, η ποσότητα αυτή (τυπικά mg, μg, mmol) ανάγεται στον όγκο του αέρα που έγινε η δειγματοληψία για να δώσει μια έκφραση συγκέντρωσης, που αντιστοιχεί στον χρονικά σταθμισμένο όρο της συγκέντρωσης των VOCs στο πεδίο δειγματοληψίας.

### 5.2.A. Προσθήκη προτύπων σε υγρή μορφή

Στη περίπτωση που πρόκειται να «φορτωθούν» υγρά πρότυπα πάνω στους σωλήνες προσροφητικού υλικού, θα πρέπει να επιλεγεί ένας διαλύτης που θα φέρει τις πρότυπες ουσίες, που είναι υψηλής καθαρότητας (μια προδιαγραφή είναι να περιέχει τρίτες ουσίες σε ποσότητα λιγότερη από το 10% της ελάχιστης ποσότητας αναλυόμενης ουσίας) και, αν είναι δυνατόν, να είναι αρκετά πιο πτητικός από τις προς ανάλυση ουσίες. Αυτό θα επιτρέπει τον διαλύτη να απομακρυνθεί και να εκλείψει από τον σωλήνα κατά τη διαδικασία της προετοιμασίας του πρότυπου, πάνω στο σωλήνα, όπως θα φανεί στις επόμενες παραγράφους.

Μια ουσία που πληροί τα παραπάνω κριτήρια είναι η μεθανόλη. Βέβαια, αν το εύρος των ουσιών-στόχων της ανάλυσης περιλαμβάνει και πολύ πτητικές οργανικές ενώσεις, τότε δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί. Σε αυτές τις περιπτώσεις, θα πρέπει να επιλεγεί ένας καθαρός διαλύτης, ο οποίος μπορεί να διαχωριστεί χρωματογραφικά από τις άλλες ουσίες ενδιαφέροντος (αρκετά συχνά χρησιμοποιείται ο οξικός αιθυλεστέρας) ή θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί **πρότυπο αέριας φάσης**. Η καθαρότητα του διαλύτη μπορεί να ελεγχθεί με τη σύγκριση της ανάλυσης του πρότυπου που προετοιμάζεται με αυτόν και της ανάλυσης του καθαρού διαλύτη κάτω από τις ίδιες χρωματογραφικές συνθήκες.

Η συγκέντρωση των υγρών προτύπων θα πρέπει να υπολογισθεί έτσι ώστε ο όγκος του υγρού που τοποθετείται μέσα στο σωλήνα δειγματοληψίας, να περιέχει την ίδια τάξη μεγέθους ποσότητας μάζας, με την αναμενόμενη ποσότητα των ουσιών που αναμένεται να συλλεχθούν από τη διαδικασία της δειγματοληψίας.

Η EPA προτείνει την ακόλουθη διαδικασία προσθήκης υγρών εσωτερικών προτύπων σε σωλήνες δειγματοληψίας προσροφητικού υλικού. Η εισαγωγή 0,1 ως 10  $\mu\text{L}$  πρότυπου διαλύματος σε υγρή φάση, στο άκρο δειγματοληψίας του σωλήνα, γίνεται με τη χρήση ενός συμβατικού εισαγωγέα αέριας χρωματογραφίας, διαμέτρου

1/4", για στήλες τύπου packed και με μια σύριγγα του 1, 5 ή 10  $\mu\text{L}$ . Ο εισαγωγέας τυπικά δεν θερμαίνεται ενώ επιλέγεται ροή  $100 \text{ mL min}^{-1}$  από καθαρό φέρον αέριο. Ο διαλύτης και οι ουσίες που περιέχει εξατμίζονται στον εισαγωγέα και φτάνουν στη κλίνη του προσροφητικού υλικού στην αέρια φάση. Είναι πιθανό να απαιτείται μέτρια θέρμανση του εισαγωγέα (μέχρι τους  $50^\circ\text{C}$ ) αν η πτητικότητα μερικών από τις προς ανάλυση ουσίες είναι μικρότερη από αυτή του n-C<sub>12</sub>, έτσι ώστε να εξασφαλισθεί η πλήρης εξάτμιση του προτύπου.

Ο σωλήνας δειγματοληψίας θα πρέπει να μείνει συνδεδεμένος με τον χρωματογραφικό εισαγωγέα, μέχρι το σύνολο της ποσότητας του προτύπου να περάσει προς την κλίνη του προσροφητικού υλικού. Αν έχει επιλεγεί και διαλύτης που δεν κατακρατάται από το προσροφητικό (π.χ. μεθανόλη πάνω σε Tenax ή Carborpack B), ο σωλήνας δεν πρέπει να απομακρυνθεί από τον εισαγωγέα μέχρι όλη η ποσότητα του διαλύτη να έχει απομακρυνθεί και από την κλίνη του στερεού – διαδικασία που παίρνει περίπου 5 λεπτά κάτω από τις συνθήκες που έχουν αναφερθεί. Μετά το τέλος της διαδικασίας της εισαγωγής του υγρού προτύπου, ο σωλήνας απομακρύνεται από τον εισαγωγέα και πωματίζεται, σύμφωνα με τις προδιαγραφές που αναφέρθηκαν στη παράγραφο 4.3.B.

Η μέθοδος αυτή εισαγωγής, με χρήση του χρωματογραφικού εισαγωγέα θεωρείται η βέλτιστη, επειδή τα συστατικά του μίγματος φτάνουν στο προσροφητικό υλικό στην αέρια φάση, γεγονός που προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες δειγματοληψίας. Εναλλακτικά, τα υγρά πρότυπα θα μπορούν να προστίθεται άμεσα, πάνω στη κλίνη του προσροφητικού υλικού, στο άκρο της δειγματοληψίας με μια συμβατική σύριγγα αερίου χρωματογράφου [58].

### 5.2.B. Πρότυπα αέριας φάσης

Αέρια μίγματα γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπα), που πληρούν τις υποθέσεις της σταθερότητας και της ακρίβειας, μπορούν να μεταφερθούν στους σωλήνες δειγματοληψίας με παρόμοιο τρόπο όπως τα άγνωστα δείγματα αέρα, δηλαδή με άντληση. Απλά, θα πρέπει να διατηρηθούν οι ίδιες συνθήκες, σε ότι αφορά τη ροή και διάρκεια δειγματοληψίας, όπως στη συλλογή στο πεδίο.

Μια άλλη εμπορική μορφή αερίων προτύπων, είναι αυτά που βρίσκονται σε πεπιεσμένους κυλίνδρους και συνήθως είναι σε πιο πυκνή μορφή από την απαιτούμενη συγκέντρωση μέτρησης. Η λήψη του αερίου δείγματος από την πεπιεσμένη μορφή του

γίνεται με τη χρήση ενός βρόγχου αέριας δειγματοληψίας (Gas Sampling Loop), ο οποίος μπορεί να έχει όγκο από 0,5-5 mL. Ο όγκος του βρόγχου δειγματοληψίας θα πρέπει να επιλεγεί, έτσι ώστε ο βρόγχος να περιέχει, προσεγγιστικά, την ίδια μάζα με αυτή των αναλυόμενων ουσιών, που θα συλλεχθούν από ένα τυπικό δείγμα αέρα. Η εισαγωγή του περιεχόμενου του βρόγχου δειγματοληψίας, γίνεται από το άκρο δειγματοληψίας του σωλήνα, και με τη διαβίβαση φέροντος αερίου, σε όγκο τουλάχιστον 10 φορές μεγαλύτερο από τον όγκο του βρόγχου δειγματοληψίας [58].

### 5.2.Α.1. Η παραγωγή αέριων μιγμάτων με το Στατικό Δοχείο Αραίωσης

Το Στατικό Δοχείο Αραίωσης (Static Dilution Bottle – SDB) είναι ένα απλό δοχείο, γνωστού όγκου, το οποίο στο στόμιό του φέρει βαλβίδα με *septum*, τύπου Mininert, για να μπορεί να το διαπεράσει χρωματογραφική σύριγγα. Βέβαια, ανεξάρτητα από το αν είναι γνωστός ο όγκος του δοχείου, αυτός μπορεί να βρεθεί με το πλήρες γέμισμά του με νερό και τη ζύγιση του (η πυκνότητα του νερού μπορεί να θεωρηθεί ίση με  $1 \text{ g mL}^{-1}$ ).

Η διαδικασία παρασκευής του αέριου μίγματος έχει ως εξής:

- Διαβιβάζεται ήλιο στο δοχείο, με την σύνδεση σωλήνα στο λαιμό της φιάλης. Μετά από λίγα λεπτά η σωλήνωση απομακρύνεται και η έξοδος του δοχείου απομονώνεται από το περιβάλλον με το ειδικό πώμα με *septum*.
- Το δοχείο τοποθετείται στους  $60^\circ\text{C}$  σε φούρνο και αφήνεται να ισορροπήσει για περίπου 15 min. Στη συνέχεια εισάγεται στο δοχείο προκαθορισμένη ποσότητα υγρού μίγματος ουσιών, πάντα διατηρώντας τη θερμοκρασία του δοχείου στους  $60^\circ\text{C}$ . Μετά την προσθήκη του υγρού, τα περιεχόμενα του δοχείου αφήνονται να ισορροπήσουν στον φούρνο για τουλάχιστον 30 min. Όταν λαμβάνεται δείγμα από το δοχείο με σύριγγα, αυτή θα πρέπει να είναι προθερμασμένη, για να αποτραπεί η συμπύκνωση.

Η συγκέντρωση του κάθε συστατικού στο δοχείο μπορεί να υπολογίζεται με την παραπάνω εξίσωση (σε ppm):

$$C_i = \frac{V_a dx_i}{V_f} \quad (5.1)$$

όπου:  $V_a$  – ο καθαρός όγκος του υγρού που εισάγεται στο δοχείο,  $\mu\text{L}$   
 $d$  – η πυκνότητα του υγρού προτύπου,  $\text{mg mL}^{-1}$   
 $V_f$  – ο όγκος του δοχείου στατικής αραίωσης  
 $x_i$  – η συγκέντρωση της ουσίας  $i$  στο υγρό, % v/v.

Σε περίπτωση που η συγκέντρωση ζητείται σε ppbv, τότε αυτή υπολογίζεται με τη χρήση της καταστατικής εξίσωσης των τελείων αερίων, δηλαδή:

$$C(\text{ppbv}) = \frac{V_{\text{standard}}}{V_{\text{dilution gas}}} 10^9 \quad (5.2)$$

ενώ ο αέριος όγκος του κάθε συστατικού δίνεται από τη σχέση:

$$V = \frac{nRT}{P} \text{ και } n = \frac{mL \cdot d}{MW} \quad (5.3)$$

όπου:  $V$  – ο όγκος της εισαγόμενης ουσίας, σε πρότυπες συνθήκες ( $25^\circ\text{C}$ ,  $760\text{mmHg}$ ), L

$n$  – η ποσότητα της ουσίας, mole

$R$  – η σταθερά των αερίων =  $0,08206 \text{ L atm mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$T$  – η θερμοκρασία, K

$P$  – η ατμοσφαιρική πίεση, atm

$mL$  – ο καθαρός όγκος της κάθε ουσίας που εισάγεται στο δοχείο.

Σημειώνεται ότι κατά τη διάρκεια της παρασκευής των αερίων προτύπων, με αυτή τη μέθοδο, ο χειριστής θα πρέπει να εξασφαλίσει ότι ο όγκος του καθαρού προτύπου που εισάγεται δεν θα παράγει μια μεγάλη υπερπίεση μέσα στο δοχείο. Η EPA προτείνει τον απλό κανόνα, ότι ο συνολικός όγκος του υγρού προτύπου να μην ξεπερνά ποτέ το 1% από τον συνολικό όγκο του στατικού δοχείου αραίωσης [57].

Το μειονέκτημα αυτής της μορφής αερίων προτύπων είναι ότι για την λήψη του αέριου μίγματος, απαιτείται η χρήση σύριγγας της οποίας η βελόνα θα διαπεράσει το *septum* της βαλβίδας που λειτουργεί σαν πώμα. Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορεί να προσαρμοστεί εύκολα μια αντλία δειγματοληψίας η οποία θα αντλεί συνεχώς πρότυπο δείγμα προς ένα σωλήνα δειγματοληψίας. Επίσης, ακόμη και στην περίπτωση που συνδεθεί η έξοδος του δοχείου, προς μια αντλία δειγματοληψίας, η απομάκρυνση αερίου από το δοχείο στατικής αραίωσης, θα προκαλέσει πτώση πίεσης στο δοχείο. Σε περίπτωση που η αντλία δειγματοληψίας δεν αντισταθμίζει αυτόματα τη συνεχή μείωση της διαφοράς πίεσης δοχείου-αντλίας, η ροή αναμένεται να μειώνεται, παράγοντας μη σταθερές και αναπαραγωγίσιμες συνθήκες δειγματοληψίας.

Οι McClennen et al., διαμόρφωσαν ένα τροποποιημένο δοχείο στατικής αραίωσης, από το οποίο μπορεί να γίνει απ' ευθείας δειγματοληψία, έστω για μικρό χρονικό διάστημα, για να μπορούν να βαθμονομήσουν το κινητό GC/MS τους, το οποίο φέρει τον εισαγωγέα Enviroprobe. Χρησιμοποιείται ένα άδειο αλλά καθαρό δοχείο από διαλύτη καθαρότητας HPLC, στο οποίο δοχείο διαβιβάζεται ροή καθαρού N<sub>2</sub> για να απομακρυνθούν οποιαδήποτε υπολείμματα πτητικών οργανικών ενώσεων. Στο πλαστικό πώμα της φιάλης διαλύτη HPLC, έχουν γίνει 2 τρύπες: η μια είναι η οπή εκκένωσης και εισαγωγής αέρα (διαμέτρου 3 mm), ενώ η άλλη είναι η οπή δειγματοληψίας, διαμέτρου 6 mm. Στην οπή δειγματοληψίας είναι συνδεδεμένος ένας σωλήνας, μέσα στο δοχείο, που εκτείνεται μέχρι τον πυθμένα του δοχείου.

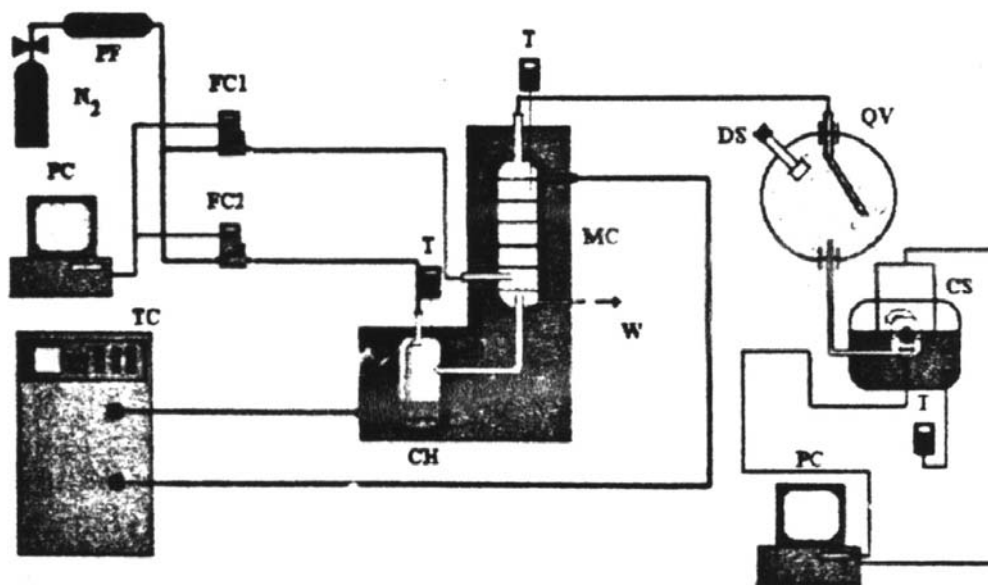
Τα αέρια πρότυπα μίγματα παρασκευάζονται με την εισαγωγή στο δοχείο 1 ως 20 μL, υγρών προτύπων διαλυμάτων. Η εισαγωγή των υγρών προτύπων γίνεται διαμέσου του *septum* του δοχείου. Η συγκέντρωση του υγρού διαλύματος (stock solution) είναι υπολογισμένη έτσι ώστε να δώσει τις επιθυμητές συγκεντρώσεις στην αέρια φάση του δοχείου, όγκου 4,25 L.

Το πλεονέκτημα αυτού του σχηματισμού είναι ότι το Enviroprobe (και γενικότερα οποιαδήποτε άλλη συσκευή δειγματοληψίας που βασίζεται σε άντληση περιβαλλοντικού αέρα) συνδέεται στην οπή δειγματοληψίας και συνεπώς λαμβάνεται αέριο από τον πυθμένα του δοχείου. Επίσης, κατά το στάδιο της δειγματοληψίας, η άλλη οπή του πώματος, της εισαγωγής αέρα, είναι ανοικτή για να μπορεί να εισέλθει αέρας, ώστε να αντισταθμιστεί η πτώση πίεσης από τη δειγματοληψία. Η εισαγωγή του αέρα από το περιβάλλον του δοχείου αναπόφευκτα προκαλεί αραίωση στη συγκέντρωση των πτητικών οργανικών ενώσεων στο δοχείο, αλλά στο πάνω μέρος του, ενώ η αντλία συλλέγει δείγμα από τον μη αραιωμένο αέρα του πυθμένα του δοχείου. Βρέθηκε ότι η δειγματοληψία για 7 min, σε ροή απομάκρυνσης αερίου από το δοχείο της τάξης των 20 mL min<sup>-1</sup>, η αραίωση του προτύπου αερίου είναι μικρότερη του 3% [25].

### 5.2.Δ.2. Η παραγωγή προτύπων αέριων ρευμάτων, για συνεχή δειγματοληψία

Η δημιουργία προτύπων αέριων μιγμάτων, σε μορφή αερίου ρεύματος, είναι η ιδανική λύση για τη βαθμονόμηση μεθόδων, που βασίζονται στη συνεχή δειγματοληψία, μιας συγκεκριμένης ροής ενός αερίου, όπως η δειγματοληψία με προσροφητικό στερεό. Το μοναδικό μειονέκτημα είναι ότι απαιτείται η κατασκευή μιας ολόκληρης κατασκευής σωληνώσεων, ρυθμιστών ροής, ροόμετρων και γενικότερα

στοιχείων ελέγχου, γεγονός που μπορεί να είναι αρκετά χρονοβόρο και με υψηλό κόστος κατασκευής. Μια τέτοια χαρακτηριστική συσκευή παραγωγής οργανικών ατμών είναι αυτή των Tolnai et al., της οποίας το διάγραμμα ροής φαίνεται στο σχήμα 5.1. Ένα ρεύμα υπερκαθαρού αερίου  $N_2$  με μικρή ροή, της τάξης των  $1-5,5 \text{ mL min}^{-1}$ , διαβιβάζεται διαμέσου ενός θερμοστατούμενου φορέα χαλαζία, που περιέχει την ουσία αναφοράς. Ο φορέας αυτός θερμοστατείται στους  $-16^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ , με μια συσκευή ψύξης εξωτερικής κυκλοφορίας. Η παραπάνω ροή του αερίου αζώτου ελέγχεται με ρυθμιστή μαζικής ροής (mass flow controller). Με τον παραπάνω τρόπο, μπορεί και παράγεται μέσα στη ροή του αζώτου κορεσμένος ατμός της πρότυπης ουσίας. Από εκεί και πέρα, αυτό το ρεύμα του αζώτου που είναι κορεσμένο στον ατμό της πρότυπης ουσίας, μπορεί να αραιωθεί σε ένα θάλαμο ανάμιξης, με τη χρήση ενός μεγαλύτερου ρεύματος αερίου αζώτου, που ελέγχεται και αυτό με ρυθμιστή μαζικής ροής. Όλος ο θάλαμος ανάμιξης θερμοστατείται και αυτός στους  $-16^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ , από το σύστημα ψύξης εξωτερικής κυκλοφορίας. Οι διαφορετικοί συνδυασμοί ροών από το φορέα της υγρής πρότυπης ουσίας και από τη ροή ανάμιξης, μπορούν να παράγουν το πρότυπο αέριο ρεύμα στην επιθυμητή συγκέντρωση. Η σταθερότητα της συγκέντρωσης που παράγεται ελέγχεται με ένα πιεζοηλεκτρικό χημικό αισθητήρα, που συνδέεται με τη συσκευή παραγωγής ατμού [60].



Σχήμα 5.1: Διάγραμμα ροής της συσκευής παραγωγής οργανικών ατμών. Το σύστημα αποτελείται από: PF- purifier, PC- ηλεκτρονικός υπολογιστής, FC1, FC2- ρυθμιστές μαζικής ροής, TC- θερμοστάτης, T- θερμομέτρο, CH- φορέας υγρής πρότυπης ουσίας, MC- θάλαμος ανάμιξης, W- απόβλητα σταγονίδια, DS- δειγματολήπτης διάχυσης, QV- χαλαζιακός φορέας, CS- χημικός αισθητήρας.

Αντίστοιχη συσκευή παραγωγής ρεύματος αέρα με γνωστή συγκέντρωση ατμών VOCs, που έχει εναλλακτικό σχεδιασμό είναι η εργασία των Hallama et al. Η υγρή καθαρή ουσία περιέχεται στη σύριγγα της οποίας το έμβολο οδηγείται από κινητήρα βήματος (stepper motor), για το μικροέλεγχο της έκχυσης. Το υγρό που εξέρχεται από τη σύριγγα αναμιγνύεται υπολογισμένη με ροή αέρα, ώστε να παράγεται στην αέρια φάση η επιδιωκόμενη συγκέντρωση. Επίσης, μια προαιρετική επιλογή σχεδιασμού, που χρησιμοποιείται σε αυτή την εφαρμογή, είναι η δυνατότητα να διαβιβάζεται ένα μέρος από τη συνολική ροή του αέρα, διαμέσου ενός υγραντή, για την παραγωγή αερίων προτύπων με συγκεκριμένα επίπεδα υγρασίας, ώστε να ελεγχθεί εργαστηριακή η επίδρασή της στη προσρόφηση στη κλίνη του στερεού [59].

### 5.2.Γ. Η ποσοτικοποίηση με τη χρήση εσωτερικού προτύπου

Η χρήση εσωτερική προτύπου στις εφαρμογές χρωματογραφίας, που μάλιστα περιλαμβάνουν και διαδικασία προετοιμασίας δείγματος, είναι μια πολύ συχνά χρησιμοποιούμενη πρακτική. Ως εσωτερικό πρότυπο ορίζεται μια ουσία που προστίθεται στο δείγμα, στην αρχή της προετοιμασίας του και σε γνωστή συγκέντρωση (ή ποσότητα). Επίσης, το εσωτερικό πρότυπο είναι μια ουσία η οποία είναι πολύ δύσκολο, αν δεν αποκλείεται, να βρεθεί και σαν συστατικό του ίδιου του δείγματος. Το εσωτερικό πρότυπο της χρωματογραφικής ανάλυσης είναι το εργαλείο για:

- **Τον έλεγχο της αποδοτικότητας της διαδικασίας προετοιμασίας δείγματος:** Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το εσωτερικό πρότυπο προστίθεται στην αρχή της διαδικασίας προετοιμασίας του δείγματος και συνεπώς αυτή η ουσία διέρχεται όλα τα στάδιά της. Στη περίπτωση που η διαδικασία προετοιμασίας παρουσιάζει απώλειες, σε ένα ή περισσότερα στάδια, η ποσότητα που φτάνει στον αναλυτή (στη προκειμένη περίπτωση το φασματόμετρο μάζας) είναι μικρότερη από την αναμενόμενη και με αυτό τον τρόπο εντοπίζεται οποιοδήποτε σφάλμα της παρασκευαστικής διαδικασίας. Στη διεθνή βιβλιογραφία αυτή η χρήση του εσωτερικού προτύπου, ονομάζεται συνήθως surrogate (internal standard).
- **Τη διόρθωση των ποσοτικών αποτελεσμάτων μιας αναλυτικής μεθόδου:** Το εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιείται συχνά για να



παραχθούν πιο αξιόπιστα ποσοτικά αποτελέσματα μιας, συνήθως πολύπλοκης, αναλυτικής μεθόδου. Οι πολύπλοκες αναλυτικές μέθοδοι είναι αυτές που έχουν μεγάλη και επίπονη διαδικασία προετοιμασίας δείγματος, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, και μάλιστα με στάδια διαχωρισμών που έχουν συντελεστή ανάκτησης (π.χ. εκχύλιση, εκρόφιση, προσρόφιση, απόσταξη). Στη διόρθωση των ποσοτικών αποτελεσμάτων, ως απόκριση του ανιχνευτή για μια ουσία ορίζεται το χρωματογραφικό εμβαδόν (ή ύψος) της αναλυόμενης ουσίας ως προς το εμβαδόν (ή ύψος) του εσωτερικού πρότυπου, είτε πρόκειται για ανάλυση άγνωστου δείγματος είτε για ανάλυση εξωτερικών προτύπων για τη βαθμονόμηση. Η διόρθωση αυτή είναι ρεαλιστική μιας και το εσωτερικό πρότυπο περνάει όλη τη διαδικασία προετοιμασίας και συνεπώς η απόκριση του ανιχνευτή γι' αυτό περιλαμβάνει όλες τις μορφές τυχαίων και συστηματικών σφαλμάτων της. Μια τέτοιου τύπου διόρθωση του χρωματογραφικού αποτελέσματος, με εσωτερικό πρότυπο εμφανίζεται στην εργασία των Ochiai et al., και εφαρμόζεται στη χρήση της εκχύλισης ράβδου ανάδευσης σε συνδυασμό με θερμική εκρόφιση (stir-bar sorptive extraction – SBSE), για την ανάλυση συντηρητικών σε τρόφιμα [87].

- **Τον έλεγχο της μεθόδου στο αναλυτικό όργανο:** Το εσωτερικό πρότυπο είναι ικανό να υποδείξει και αν η αναλυτική μέθοδος, παράγει αξιόπιστα αποτελέσματα και από την πλευρά του αναλυτικού συστήματος. Η παρούσα ανάλυση αναφέρεται μόνο στα χρωματογραφικά συστήματα, για την αποφυγή του πλατειασμού. Στα προηγούμενα αναφέρθηκε το εμβαδόν (ή το ύψος) του εσωτερικού προτύπου σαν μέσο ελέγχου της μεθόδου, σε ότι αφορά τα ποσοτικά της. Παρ' όλα αυτά, η έκλυση του εσωτερικού προτύπου στο σωστό χρόνο, από τη χρωματογραφική στήλη, είναι μια ένδειξη ότι η χρωματογραφική μέθοδος (περιλαμβάνει το θερμοπρογραμματισμού του φούρνου και την επιλογή πίεσης κεφαλής της στήλης) λειτουργεί σωστά. Επίσης, η συμφωνία των ληφθέντων φασμάτων μάζας, που αντιστοιχούν στην χρωματογραφική κορυφή του εσωτερικού προτύπου, με πρότυπα φάσματα (π.χ. η ηλεκτρονική βιβλιοθήκη Wiley 138 περιέχει ένα πολύ μεγάλο αριθμό πρότυπων φασμάτων μάζας electron impact), μπορεί να

παράγει το συμπέρασμα ότι το φασματόμετρο μάζας λειτουργεί σωστά και ότι η τελευταία διαδικασία ρύθμισής του (tune) ήταν σύμφωνη με τις προδιαγραφές.

- **Την εξαγωγή ποσοτικών αποτελεσμάτων:** Η διαδικασία αυτή αναλύεται στην επόμενη παράγραφο.

### 5.2.Γ.1. Η χρήση του εσωτερικού προτύπου στην εφαρμογή της διατριβής

Η EPA των ΗΠΑ έχει εκδώσει τις παρακάτω προδιαγραφές για μια ουσία που μπορεί, ίσως και στην ιδανική περίπτωση, να αποτελέσει εσωτερικό πρότυπο για μια ανάλυση περιβαλλοντικού αέρα με προσρόφηση σε στερεό και θερμική εκρόφηση:

- Είναι χημικά παρόμοιο με τις προς ανάλυση ουσίες.
- Είναι εξαιρετικά απίθανο να απαντάται φυσιολογικά στην ατμόσφαιρα που ελέγχεται.
- Διαχωρίζεται χρωματογραφικά και εντοπίζεται αναλυτικά από τις ουσίες ενδιαφέροντος.
- Είναι σταθερό στην αέρια φάση και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
- Είναι συμβατό με μεταλλικές και γυάλινες επιφάνειες κάτω από ξηρές αλλά και υγρές συνθήκες

Οι δευτεριωμένοι και φθωριομένοι υδρογονάνθρακες συνήθως πληρούν αυτά τα κριτήρια και είναι εξαιρετικά εσωτερικά πρότυπα για αναλυτικά συστήματα με ανιχνευτή φασματομετρίας μάζας. Τυπικά παραδείγματα τέτοιων ενώσεων είναι το δευτεριωμένο τολουόλιο, το πενταφθοροβενζόλιο και πενταφθοροτουόλιο. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλαπλά εσωτερικά πρότυπα αν οι προς ανάλυση ουσίες καλύπτουν ένα ευρεία περιοχή πτητικότητας ή αρκετές διαφορετικές τάξεις ουσιών.

Η ποσότητα του εσωτερικού προτύπου προτείνεται να «φορτωθεί» στον αναγεννημένο σωλήνα δειγματοληψίας, πριν την δειγματοληψία του περιβαλλοντικού αέρα, για να περάσει ακριβώς την ίδια διαδικασία με τις προς ανάλυση ουσίες. Η προτεινόμενη διαδικασία είναι ανάλογη με αυτή που περιγράφηκε στη παράγραφο 5.2.A – «Προσθήκη προτύπων σε υγρή μορφή». Η τιμή του όγκου του διαλύματος που πρέπει να προστεθεί σε κάθε σωλήνα δειγματοληψίας θα πρέπει να είναι υπολογισμένη έτσι ώστε η απόλυτη ποσότητα του εσωτερικού προτύπου να είναι συγκρίσιμη με την

ποσότητα της μάζας των αναλυόμενων ουσιών, που αναμένεται να παγιδευτούν στη κλίνη του προσροφητικού υλικού [58].

### Η πορεία του ποσοτικού προσδιορισμού με τη χρήση εσωτερικού προτύπου

Η EPA των ΗΠΑ, προτείνει στη μέθοδο TO-15, τον παρακάτω τύπο για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης, της ουσίας x, με τη βοήθεια του εσωτερικού προτύπου. Σημειώνεται ότι η μέθοδος TO-15 χρησιμοποιεί κάνιστρα σαν δειγματοφορείς του περιβαλλοντικού αέρα, αλλά η εξίσωση 5.4 είναι εφαρμόσιμη και στη δειγματοληψία με παγίδες προσροφητικού, μιας και η ανάλυση των κανίστρων γίνεται πάντα με την διαβίβαση του περιεχόμενου αέρα τους σε κλίνη προσροφητικού. Επίσης, η ίδια η μέθοδος TO-17 έχει αναφορά στη μέθοδο TO-15, σε ότι αφορά τον υπολογισμό της συγκέντρωσης, των προσροφημένων ουσιών.

$$C_x = \frac{A_x C_{is} DF}{A_{is} RRF} \quad (5.4)$$

όπου:  $C_x$ , η συγκέντρωση ή η ποσότητα της ουσίας x,

$A_x$ , το εμβαδόν του χαρακτηριστικού ιόντος της ουσίας x,

$A_{is}$ , το εμβαδόν του χαρακτηριστικού ιόντος του αντιπροσωπευτικού εσωτερικού προτύπου,

$C_{is}$ , συγκέντρωση ή η ποσότητα του εσωτερικού προτύπου

$RRF$ , ο σχετικός συντελεστής απόκρισης της ουσίας ως προς το κατάλληλο εσωτερικό πρότυπο,

$DF$ , ο παράγοντας αραίωσης. Αν δεν υπάρχει αραίωση, όπως στη περίπτωση της δειγματοληψίας προσροφητικού,  $DF = 1$ .

Η εξίσωση 5.4, είναι εφαρμόσιμη σε συστήματα που χρησιμοποιούν ανιχνευτή φασματομετρίας μάζας και είναι χαρακτηριστικό ότι τα εμβαδά υπολογίζονται για το χαρακτηριστικό ιόν της ουσίας ή του εσωτερικού προτύπου και όχι από το συνολικό άθροισμα ιόντων (total ion current – TIC). Ο όρος της συγκέντρωσης του εσωτερικού προτύπου, υπολογίζεται εύκολα αν υπολογισθεί η απόλυτη ποσότητά του, που «φορτώνεται» στις παγίδες δειγματοληψίας και διαιρεθεί δια του όγκου δειγματοληψίας.

Πρέπει να τονιστεί ότι απαιτείται η γνώση του σχετικού συντελεστή απόκρισης της αναλυόμενης ουσίας, ως προς το εσωτερικό πρότυπο. Αυτός ο συντελεστής

συμπεριλαμβάνει την ανομοιομορφία ιονισμού της «άγνωστης» ουσίας, σε σχέση με τον ιονισμό και την εν γένη συμπεριφορά του εσωτερικού προτύπου. Στη περίπτωση που δεν είναι γνωστός ο συντελεστής  $RRF$  μπορεί να θεωρηθεί ίσος με τη μονάδα, αλλά μόνο για ουσίες που έχουν παρόμοια χημική δομή με το εσωτερικό πρότυπο. Επίσης, για ουσία που δεν είναι διαθέσιμος ο  $RRF$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτός μιας ουσίας συναφούς χημικής δομής και μοριακού βάρους.

Ο συντελεστής  $RRF$  υπολογίζεται από τον τύπο:

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

όπου:  $A_x$ , το εμβαδόν του χαρακτηριστικού ιόντος της ουσίας x,  
 $A_{is}$ , το εμβαδόν του χαρακτηριστικού ιόντος του αντιπροσωπευτικού εσωτερικού προτύπου,  
 $C_{is}$ , συγκέντρωση ή η ποσότητα του εσωτερικού προτύπου  
 $C_x$ , η συγκέντρωση ή η ποσότητα της ουσίας x,

Η εξίσωση 5.5 αφορά πειράματα προσδιορισμού του  $RRF$ , που γίνονται ανεξάρτητα από τις μετρήσεις πτητικών οργανικών ενώσεων σε περιβαλλοντικό αέρα. Μπορούν να γίνουν με απλή αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας, αλλά προτείνεται ο υπολογισμός αυτός να γίνεται σε ποσότητες εσωτερικού προτύπου και ουσίας, ίδιες ή παρόμοιες με αυτές του εσωτερικού προτύπου που εισάγεται στους σωλήνες δειγματοληψίας [57].

Ο συγκεκριμένος τρόπος ποσοτικοποίησης των χρωματογραφημάτων που λαμβάνονται από αναλύσεις θερμικής εκρόφησης, έχει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτείται η ανάλυση παγίδων στις οποίες έχουν «φορτωθεί» με πρότυπα διαλύματα. Η ανάλυση εξωτερικών προτύπων και μάλιστα στα πολλαπλά επίπεδα συγκέντρωσης, για όλες τις ουσίες που ανιχνεύονται ποιοτικά στο «άγνωστο χρωματογράφημα», είναι μια εξαιρετικά χρονοβόρα διαδικασία, που συνήθως αποφεύγεται. Επιπροσθέτως, η εφαρμογή του τύπου 5.4 είναι εύκολη σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, άρα υπάρχουν οι βάσεις για την παραγωγή μιας αυτοματοποιημένης διαδικασίας εξαγωγής ποσοτικών αποτελεσμάτων.

Το βασικό προσόν αυτού του τρόπου λήψης ποσοτικών αποτελεσμάτων, που είναι η ταχύτητα, παρουσιάζει και μειονεκτήματα τα οποία έχουν ως εξής:

- Απαιτείται η γνώση όλων των  $RRF$ , για όλες τις ουσίες που ανιχνεύονται στο άγνωστο δείγμα και συνεπώς στη περίπτωση της δειγματοληψίας από τοποθεσία με μεγάλο φορτίο VOCs, υπάρχει σημαντική πιθανότητα

να μην υπάρχουν συντελεστές σχετικής απόκρισης για ένα αριθμό ουσιών. Τότε θα πρέπει να θεωρηθούν ίσοι με 1 ή να χρησιμοποιηθεί αυτός συναφούς ουσίας, γεγονός που παράγει σφάλμα στον υπολογισμό της συγκέντρωσης γι' αυτές τις ουσίες.

- Όλη η αναλυτική μέθοδος εξαρτάται από το εσωτερικό πρότυπο και συνεπώς από τους χειρισμούς που έχουν να κάνουν με αυτό. Σφάλματα που μπορεί να συμβούν στο «φόρτωμα» των σωλήνων με το εσωτερικό πρότυπο, στην κακή εκρόφιση του εσωτερικού προτύπου από το σωλήνα δειγματοληψίας, στην έκλουσή του κατά το στάδιο της ίδιας της δειγματοληψίας, μεταφέρονται στον υπολογισμό των συγκεντρώσεων όλων των αναλυόμενων ουσιών.
- Οι *RRF* που έχουν υπολογισθεί δεν ισχύουν για απεριόριστο χρονικό διάστημα, αλλά λόγω των ιδιοτήτων του φασματόμετρου μάζας, σε ότι αφορά τα λειτουργικά του χαρακτηριστικά, μπορούν να υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις, που από χρονική σε χρονική στιγμή μπορούν να φτάσουν και το 30%. Γι' αυτό το λόγο, οι *RRF* θα πρέπει να υπολογίζονται ξανά πριν από την ανάλυση μιας μεγάλης ομάδας δειγμάτων, συναφούς αντικειμένου. Επιπροσθέτως, θα πρέπει να γίνεται η ανάλυση ενός δείγματος ελέγχου της διακύμανσης των *RRF*, στην ιδανική περίπτωση κάθε μέρα ή πριν από την ανάλυση μιας σειράς παγίδων προσροφητικού υλικού.

### 5.3. Επιβεβαίωση και διασφάλιση αποτελεσμάτων

#### 5.3.A. Η χρήση των σωλήνων αναφοράς πεδίου (field blanks) και εργαστηρίου (laboratory blanks)

Η αναλυτική διαδικασία και τα αποτελέσματά της, είναι αναγκαίο να ελέγχεται με μια σειρά αναλύσεων σωλήνων αναφοράς. Ο σκοπός αυτών των αναλύσεων των σωλήνων αναφοράς είναι ο προσδιορισμός του χημικού υπόβαθρου, αν αυτό υπάρχει, που φέρουν οι σωλήνες πριν τη δειγματοληψία αλλά και κατά το στάδιο της μεταφοράς τους στην ίδια την τοποθεσία δειγματοληψίας. Οι σωλήνες δειγματοληψίας αναφοράς μπορούν να διακριθούν σε σωλήνες αναφοράς εργαστηρίου και πεδίου.

### 5.3.A.1. Σωλήνες αναφοράς εργαστηρίου

Οι σωλήνες αναφοράς εργαστηρίου (laboratory blanks) πρέπει να είναι πανομοιότυποι σωλήνες με αυτούς που χρησιμοποιούνται για τις πραγματικές μετρήσεις, σε ότι αφορά το είδος των προσροφητικών υλικών, την ποσότητά τους και τις διαστάσεις του σωλήνα. Επίσης, θα πρέπει να είναι από την ίδια παρτίδα, να έχει παρόμοια αναλυτική ιστορία και να έχει αναγεννηθεί την ίδια χρονική στιγμή με τους σωλήνες που χρησιμοποιούνται για τη δειγματοληψία. Απαιτούνται τουλάχιστον δύο για κάθε ομάδα αναλύσεων. Θα πρέπει να διατηρούνται στο εργαστήριο, σε καθαρές και ελεγχόμενες συνθήκες (<4°C), καθ' όλη τη διάρκεια του πειραματικού κύκλου και θα πρέπει να αναλύονται την ίδια χρονική περίοδο με τα δείγματα, ένα στο ξεκίνημα των αναλύσεων και ένα στο τέλος, της σειράς των δειγμάτων (sequence).

Οι σωλήνες αναφοράς εργαστηρίου, εξυπηρετούν το σκοπό του υπολογισμού των ουσιών – artifacts, που οφείλονται στις συνθήκες αποθήκευσης του συνόλου των δειγμάτων και μάλιστα όχι μόνο της αποθήκευσης πριν τον αναλυτικό κύκλο αλλά και αυτής κατά το στάδιο των αναλύσεων, με ανάλυση ενός laboratory blank πριν την ανάλυση των δειγμάτων και ενός μετά το πέρας της διαδικασίας αυτής.

### 5.3.A.2. Σωλήνες αναφοράς πεδίου

Οι σωλήνες αναφοράς πεδίου είναι σωλήνες δειγματοληψίας ανάλογοι με τα laboratory blanks, με τη διαφορά ότι μεταφέρονται προς και από την τοποθεσία, για την οποία ζητείται η ανάλυση VOCs. Κατά το στάδιο της λήψης των δειγμάτων περιβαλλοντικού αέρα, το πόμα των σωλήνων αυτών απομακρύνεται στιγμιαία και αυτοί αμέσως πωματίζονται ξανά, δηλαδή ουσιαστικά δεν αφήνεται να περάσει αέρας διαμέσου τους. Η EPA προτείνει να φυλάγεται ένας σωλήνας αναφοράς πεδίου για κάθε 10 δείγματα περιβαλλοντικού αέρα, για κάθε παρτίδα δειγμάτων και ο αριθμός τους δεν θα πρέπει να είναι μικρότερος από 2, όσο λίγα δείγματα απαιτεί η προγραμματισμένη μελέτη. Τέλος, οι σωλήνες αναφοράς πεδίου θα πρέπει να κατανέμονται ομοιόμορφα μέσα στο σετ των δειγμάτων που πρόκειται να αναλυθούν.

Το είδος αυτό των σωλήνων αναφοράς εξυπηρετεί το σκοπό του προσδιορισμού των ουσιών – artifacts που προέρχονται από τη μεταφορά των δειγμάτων πλησίον της τοποθεσίας δειγματοληψίας, από τη μεταφορά και τη παραμονή τους στο σημείο δειγματοληψίας και από την μεταφορά τους πίσω στο εργαστήριο. Είναι χαρακτηριστικό ότι αποφεύγεται οποιαδήποτε κυκλοφορία αέρα διαμέσου τους, ενώ η

απομάκρυνση και η επαναφορά των *caps* τους γίνεται για να προσομοιαστεί η ανάλογη διαδικασία που συμβαίνει στους σωλήνες δείγματος, ακριβώς πριν και μετά τη κυκλοφορία αέρα.

### **5.3.A.3. Επικύρωση της διαδικασίας δειγματοληψίας με τη χρήση των σωλήνων αναφοράς**

Τα επίπεδα artifact για τους σωλήνες αναφοράς εργαστηρίου και πεδίου θα πρέπει να είναι στα επίπεδα των μερικών ng ή ακόμη και κάτω από το 1 ng, για ανθρακούχα προσροφητικά υλικά και το Tenax και στα επίπεδα μέχρι τα 100 ng για προσροφητικά της ομάδας των Porapak, Chromosorb και άλλων πορωδών πολυμερών. Αν παρατηρηθούν ποσότητες artifacts πάνω από τα επίπεδα αυτά, θα πρέπει να εξεταστεί η διαδικασία αναγέννησης των σωλήνων αλλά και οι συνθήκες αποθήκευσης. Κορυφές ουσιών που αποδίδονται σε artifact και είναι πάνω από 10% από το μέσο εμβαδόν των ουσιών αυτών που παρατηρήθηκαν στα δείγματα, θα πρέπει να χαρακτηρίζονται καθαρά σαν artifact στην τελική αναφορά των αποτελεσμάτων. Όταν γίνεται η παρακολούθηση άγνωστης ατμόσφαιρας, θα πρέπει να λαμβάνεται ειδική πρόνοια για να διακρίνονται οι ουσίες από τα artifacts, με τη χρήση του φασματόμετρου μάζας για την αναγνώριση ουσιών που είναι σημαντικές και στους σωλήνες αναφοράς αλλά και στους σωλήνες με δείγμα [58].

### **5.3.B. Διασφάλιση ποιότητας αναλυτικού αποτελέσματος – κριτήρια**

Στη περίπτωση που εκτελείται η παρακολούθηση για συγκεκριμένες προς ανάλυση ουσίες, με τη χρήση επικυρωμένων σωλήνων προσροφητικού, αλλά σε μη-χαρακτηρισμένη ατμόσφαιρα, είναι χρήσιμη η συλλογή ζευγών κατανεμημένων όγκων, π.χ. 1 και 4 L, σε παράλληλη δειγματοληψία και σε κάθε τοποθεσία της παρακολούθησης. Σε περίπτωση που χρησιμοποιείται μια μοναδική παγίδα προσροφητικού υλικού, για να μειωθεί το κόστος της ανάλυσης, θα πρέπει να υπολογισθεί η μείωση της εξασφάλισης της ποιότητας των αναλυτικών αποτελεσμάτων, που προέρχεται από αυτή την επιλογή.

Βοηθητικοί σωλήνες δειγματοληψίας (back-up tubes), πανομοιότυποι με αυτούς που χρησιμοποιούνται για τη συλλογή δείγματος, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για να διερευνηθούν καταστάσεις, στις οποίες τα δείγματα από ζεύγος κατανεμημένου

όγκου δεν συμφωνούν με την αποδεκτή ανοχή. Ένας βοηθητικός σωλήνας δειγματοληψίας συνδέεται σε σειρά με τον κύριο (μπροστινό) σωλήνα δειγματοληψίας. Ο σκοπός των βοηθητικών σωλήνων είναι η παγίδευση των ουσιών που περνούν διαμέσου του κύριου σωλήνα, λόγω έκλουσης. Η ανάλυση των βοηθητικών σωλήνων μπορεί να υποδείξει μη αναμενόμενη έξοδο ουσιών ή να δώσει ενδείξεις για την καναλοποίηση του δείγματος διαμέσου της κλίνης του προσροφητικού, λόγω ανεπιτυχούς – χαλαρής τοποθέτησής του.

### **5.3.B.1. Κριτήρια απόδοσης της δειγματοληψίας περιβαλλοντικού αέρα με προσρόφηση σε στερεό**

Η EPA έχει ορίσει 4 κριτήρια απόδοσης, τα οποία θα πρέπει να καλύπτονται έτσι ώστε ένα σύστημα ανάλυσης περιβαλλοντικού αέρα να πληροί τις προδιαγραφές της μεθόδου TO-17. Αυτά τα κριτήρια είναι ανάλογα με αυτά που έχουν διατυπωθεί στη μέθοδο TO-15 και είναι:

- Όριο ανίχνευσης της μεθόδου  $\leq 0,5$  ppb.
- Αναλυτική ακρίβεια διπλότυπων (duplicate) δειγμάτων, μικρότερη από 20% σε συνθετικά δείγματα από μια συγκεκριμένη ουσία-στόχο, σε αέρια μορφή ή ατμών αυτής, σε φορέα τυπικού αερίου ή μίγματος ατμών σε υγρό αέρα.
- Συμφωνία, με διαφορά ανοχής 25%, δειγμάτων κατανεμημένων όγκων, που λαμβάνονται σε κάθε παρτίδα δειγμάτων.
- Ακρίβεια ελέγχων επαλήθευσης μέσα στο 30% για συγκεντρώσεις που συνήθως αναμένονται σε σχετικά βεβαρημένο περιβαλλοντικό αέρα (0,5 ως 25 ppb). Θα πρέπει να τονιστεί ότι θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί φασματομετρία μάζας ή εξειδικευμένοι ανιχνευτές για αυτού του τύπου τις αναλύσεις.

Ακολουθούν οι λεπτομέρειες για τα παραπάνω κριτήρια.

#### *1. Όριο ανίχνευσης μεθόδου*

Οι αναλυτικές λεπτομέρειες της διαδικασίας που επιλέγεται για τον καθορισμό του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου, δίνονται σε άλλη βιβλιογραφική πηγή (Code of Federal Regulations – 40CFR136). Συνοπτικά, το όριο ανίχνευσης για κάθε σύστημα



ορίζεται από τη λήψη 7 επαναλαμβανόμενων και πανομοιότυπων μετρήσεων, στις οποίες τη συγκέντρωση της ουσίας ενδιαφέροντος είναι κοντά στο αναμενόμενο όριο ανίχνευσης (σε τιμές μέχρι πενταπλάσιες). Στη συνέχεια υπολογίζεται η τυπική απόκλιση και για τις 7 συγκεντρώσεις και η τιμή αυτή πολλαπλασιάζεται με 3.14 (η τιμή του  $t$  για τη κατανομή Student για επτά τιμές και διάστημα εμπιστοσύνης 99%). Αξίζει φυσικά να αναφερθεί ότι ο παραπάνω υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης δεν είναι ο μοναδικός της βιβλιογραφίας.

### 2. Αναλυτική ακρίβεια ζεύγους πανομοιότυπων μετρήσεων

Το μέτρο της αναλυτικής ακρίβειας που χρησιμοποιείται σε αυτή τη μέθοδο είναι η απόλυτη τιμή της σχετικής διαφοράς της απόκρισης δύο πανομοιότυπων δειγμάτων. Η αναλυτική ακρίβεια εκφράζεται σαν ποσοστό από τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Αναλυτική Ακρίβεια} = \left( \frac{|X1 - X2|}{X} \right) 100 \quad (5.6)$$

Όπου:

X1, η απόκριση σε μια ανάλυση που προέρχεται από τον πρώτο από τους δύο σωλήνες δειγματοληψίας

X2, η απόκριση σε μια ανάλυση που προέρχεται από τον δεύτερο από τους δύο σωλήνες δειγματοληψίας

X, ο μέσος όρος των X1 και X2

Η αναλυτική ακρίβεια είναι ένα μέτρο για την ακρίβεια που επιτυγχάνεται για το σύνολο της διαδικασίας δειγματοληψίας και ανάλυσης.

### 3. Ακρίβεια ζευγών δειγμάτων κατανεμημένων όγκων

Το μέτρο της ακρίβειας αυτής είναι η απόλυτη τιμή της σχετικής διαφοράς ανάμεσα στο ζεύγος των κατανεμημένων όγκων και εκφράζεται σαν ποσοστό ως ακολούθως:

$$\% \text{ Διαφορά} = \left( \frac{|X1 - X2|}{X} \right) 100 \quad (5.7)$$

Όπου:

X1, η απόκριση της πρώτης ανάλυσης (π.χ. για όγκο δειγματοληψίας 1 L)

X2, η απόκριση της δεύτερης ανάλυσης (π.χ. για όγκο δειγματοληψίας 4 L)

X, ο μέσος όρος των X1 και X2

Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την ακρίβεια της μέτρησης, όπως ορίστηκε παραπάνω. Στην πραγματικότητα, κάθε παράγοντας που είναι μη-γραμμικός με τον όγκο του δείγματος μπορεί να είναι αρκετά σημαντικός για να παραβιάσει τον περιορισμό ακρίβειας που τίθεται για το ζεύγος κατανεμημένων όγκων. Αυτοί οι παράγοντες περιλαμβάνουν τον σχηματισμό artifact, την αντίδραση αναλυόμενων ουσιών πάνω στην κλίνη του προσροφητικού στερεού, έκλυση (breakthrough) ουσιών ενδιαφέροντος κ.α.

#### 4. Ακρίβεια επαλήθευσης

Το μέτρο της ακρίβειας επαλήθευσης είναι ο βαθμός της συμφωνίας με πρότυπα επαλήθευσης. Η ακρίβεια επαλήθευσης ορίζεται ως η σχετική διαφορά ανάμεσα στο αποτέλεσμα της μέτρησης και την ονομαστική συγκέντρωση της ουσίας επαλήθευσης [58]:

$$\text{Ακρίβεια επαλήθευσης, \%} = (\text{Πρότυπου} - \text{παρατηρούμενη}) / (\text{Πρότυπου}) \cdot 100 \quad (5.8)$$

ΣΧΕΔΙΑΣΤΙΚΟ -  
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ  
ΜΕΡΟΣ

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

---

---

# Ο ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ Η ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ

---

### 6.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό της διατριβής παρουσιάζεται ολοκληρωμένα ο σχεδιασμός και η πορεία της κατασκευής του συστήματος θερμικής εκρόφησης. Πρόκειται για μια διαδικασία σχεδιαστικών και τεχνικών επιλογών, που ορίζεται και περιορίζεται από αρκετές παραμέτρους, οι οποίες αναλύονται παρακάτω, στις αρχικές σχεδιαστικές επιλογές (βλ. § 6.2). Παρ' όλα αυτά η ιδιαιτερότητα της κατασκευής είναι ότι αφήνει στον σχεδιαστή του την ελευθερία να επιλέγει αρκετά χαρακτηριστικά και τις διαστάσεις των συστατικών της κατασκευής. Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι αποδείχθηκε να είναι μια επαρκής κατασκευή που εκπληρώνει τις ελάχιστες απαιτήσεις που τέθηκαν στην αρχή, ειδικά κρίνοντας από τα αποτελέσματα των αναλύσεων που έχει εκτελέσει. Παρ' όλα αυτά είναι ένα σύστημα το οποίο επιδέχεται πολλές μελλοντικές βελτιώσεις, πάνω σε συγκεκριμένα λειτουργικά μέρη (hardware), για να βελτιώσει ακόμη περισσότερο την απόδοσή του.

### 6.2. Αρχικές σχεδιαστικές επιλογές

#### 6.2.A. Οι βασικές προδιαγραφές ενός συστήματος, όπως ορίζονται από τη βιβλιογραφία

Η θερμική εκρόφηση είναι μια διαδικασία που γίνεται μια και μοναδική φορά, για κάθε δείγμα (π.χ. μετά την εκρόφηση το δείγμα δεν μπορεί να επανεισαχθεί στο αναλυτικό σύστημα ή να ανακτηθεί), συνεπώς θα πρέπει να ληφθούν αυστηρότατα μέτρα και προδιαγραφές προστασίας δείγματος. Με άλλα λόγια, πρέπει να

κατασκευασθεί μια ολοκληρωμένη ακολουθία ελέγχου του συστήματος πριν την ανάλυση. Τα μέτρα διαφύλαξης του δείγματος και οι έλεγχοι πριν από την ανάλυση συμπεριλαμβάνουν:

- Οι σωλήνες που περιέχουν δείγμα και περιμένουν την ανάλυσή τους σε ένα σύστημα αυτοματοποιημένης θερμικής εκρόφησης πρέπει να είναι σφραγισμένοι πριν από την θερμική εκρόφηση για να αποτραπεί η εισαγωγή των VOCs από τον αέρα του εργαστηρίου ή η απώλεια ασθενών κατακρατημένων ουσιών στην παγίδα.
- Για να αποτραπεί η συμπύκνωση, η απορρόφηση και η αποικοδόμηση των αναλυόμενων ουσιών μέσα στο αναλυτικό σύστημα, το μονοπάτι των δειγματος πρέπει να είναι ομοιογενώς θερμαινόμενο (ελάχιστη θερμοκρασία 50°C, μέγιστη 150°C), ανάμεσα στο σωλήνα δείγματος και την χρωματογραφική στήλη του αέριου χρωματογράφου. Τα συστατικά του μονοπατιού του δείγματος θα πρέπει επίσης, όσο το δυνατόν, να κατασκευάζονται από αδρανή υλικά π.χ. απενεργοποιημένη πυριτία, σωλήνωση με επικάλυψη γυαλιού, γυαλί, χαλαζίας ή PTFE.
- Όλες οι σωληνώσεις να μην έχουν απώλειες.

Για καλύτερα αποτελέσματα, χρησιμοποιούνται συστήματα θερμικής εκρόφησης 2 σταδίων, ώστε η εκρόφηση να συμμορφώνεται με τις προδιαγραφές της αέριας χρωματογραφίας τριχοειδούς στήλης υψηλής διαχωριστικής ικανότητας (high resolution capillary gas chromatography). Σε αυτά τα συστήματα οι ουσίες που εκροφούνται από το σωλήνα δειγματοληψίας επανεστιάζονται πριν εισαχθούν ταχύτατα στην αναλυτική στήλη του αέριου χρωματογράφου. Αυτή η επανεστίαση γίνεται συνήθως με ψύξη, με τη βοήθεια κρυογενικού υγρού (άζωτο και CO<sub>2</sub>) αν και στη βιβλιογραφία έχει εμφανιστεί ψύξη με θερμοηλεκτρικά ζεύγη Peltier. Όταν η ψυχρή παγίδα λειτουργεί στη χαμηλότερη θερμοκρασία της θα πρέπει να συμπυκνώνει ποσοτικά τις ενώσεις ενδιαφέροντος, όπως επίσης να εκροφά ταχύτατα τις ουσίες μέχρι και αυτές που έχουν σημείο ζέσεως αντίστοιχο με αυτό το n-C<sub>12</sub>.

Ο διαχωρισμός του δείγματος (sample splitting) είναι πολλές φορές αναγκαίος, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι παρεμβολές των υδρατμών, ή στις ακόλουθες περιπτώσεις:

- Στη δειγματοληψία αέρα με σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις ουσιών (>10 ppb)
- Στη δειγματοληψία μεγάλου όγκου αέρα
- Όταν χρησιμοποιούνται ευαίσθητοι και εκλεκτικοί ανιχνευτές (π.χ. χρήση ανιχνευτή ECD για αναλύσεις χλωριωμένων υδρογονανθράκων).

Σε όλα τα παραπάνω, οι ποσότητες των αναλυόμενων ουσιών είναι αρκετά μεγάλες για να επιτρέπουν ή ακόμη και να υπαγορεύουν την χρήση διαχωρισμού δείγματος με μεγάλο λόγο διαχωρισμού (split ratio), δηλαδή πάνω από 10:1, έτσι ώστε να αποφευχθεί η υπερφόρτωση της χρωματογραφικής στήλης του αέριου χρωματογράφου.

Η διασύνδεση ανάμεσα στον αέριο χρωματογράφο και το σύστημα θερμικής εκρόφησης πρέπει να θερμαίνεται ομοιογενώς. Πρέπει να εξασφαλίζεται η πλήρης στεγανότητα του και να είναι κατασκευασμένη από αδρανή υλικά όπως η απενεργοποιημένη πυριτία. Εναλλακτικά, μπορεί η ίδια η χρωματογραφική στήλη του αέριου χρωματογράφου να διαπεράσει το σύστημα διασύνδεσης και να αποτελέσει τον φορέα της μεταφοράς των αναλυόμενων ουσιών προς το αναλυτικό σύστημα.

Το μέρος του συστήματος που εκροφά θερμικά τις ουσίες από το προσροφητικό υλικό, θα πρέπει να μπορεί να λειτουργεί στις τυπικές θερμοκρασίες των 200-300°C, και για χρόνους που μπορεί να φτάσουν και τα 30 min. Η ροή δειγματοληψίας αναμένεται να κυμαίνεται στα όρια των 30-100 mL min<sup>-1</sup>, ενώ η επανεστίαση των ουσιών-στόχων γίνεται, είτε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είτε σε αρκετά χαμηλότερη από αυτή. Σημειώνεται ότι ουσίες εκροφούνται με κατεύθυνση ροής φέροντος αερίου, αντίθετη από τη ροή δειγματοληψίας.

Η παγίδα επανεστίασης θερμαίνεται όσο το δυνατόν ταχύτερα με ελάχιστη τιμή του 40°C s<sup>-1</sup>, σε μέγιστη θερμοκρασία 250-350°C, με χρόνο διατήρησης μέχρι 15 min, στη θερμοκρασία αυτή, ενώ η ροή του φέροντος μπορεί να είναι της τάξης των 3-100 mL min<sup>-1</sup>, για τη μεταφορά των ουσιών στην αναλυτική στήλη. Κατά το στάδιο αυτό, δηλαδή της μεταφοράς των ουσιών από τη δευτερογενή παγίδα επανεστίασης προς το αναλυτικό σύστημα, μπορεί να εφαρμοσθεί ο διαχωρισμός του δείγματος, που αναφέρθηκε προηγουμένα. Η έναρξη της θέρμανσης της ψυχρής παγίδας ξεκινά και το χρόνο καταγραφής του αέριου χρωματογράφου (run).

Πρακτικά, μπορεί να θεωρηθεί ότι όλες οι πτητικές οργανικές ενώσεις έχουν απομακρυνθεί από τον σωλήνα προσροφητικού κατά το στάδιο της θερμικής

εκρόφησης, αφήνοντάς τους καθαρούς και έτοιμους για χρήση. Οι σωλήνες συνεπώς θα πρέπει να σφραγίζονται ώστε να διατηρηθούν καθαροί για άμεση επαναχρησιμοποίηση [58].

## **6.2.B. Αρχικές σχεδιαστικές επιλογές**

Σε αυτή τη παράγραφο αναφέρονται αναλυτικά και τεκμηριωμένα οι σχεδιαστικές επιλογές που αφορούν τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος θερμικής εκρόφησης που κατασκευάστηκε. Τα περισσότερα από αυτά τα χαρακτηριστικά στηρίζονται στις προδιαγραφές της βιβλιογραφίας που εμφανίζονται στη προηγούμενη παράγραφο. Εκτός αυτών υπάρχουν και αυτόνομες σχεδιαστικές επιλογές είτε με βάση απλούς συλλογισμούς, είτε με βάση την τελική επιδιωκόμενη εφαρμογή, την ανάλυση πτητικών οργανικών ενώσεων ανθρώπινου εκπνεόμενου αέρα.

### **6.2.B.1. Κατασκευή δευτερογενούς παγίδας επανεστίασης**

Κρίθηκε απαραίτητος ο σχεδιασμός συστήματος δύο σταδίων, με συνδυασμό του σταδίου της θερμικής εκρόφησης με παγίδα επανεστίασης, για να μπορεί να ελέγχεται η διαδικασία της εκρόφησης, ανεξάρτητα από το πόσο αργή είναι. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η πιθανή βραδύτητα της εκρόφησης των ουσιών από την παγίδα προσροφητικού υλικού, ακόμη και της τάξης του 1 min, δεν συμμορφώνεται με τον διαχωρισμό τους από τριχοειδή στήλη. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι σε κλασσικές εφαρμογές αέριας χρωματογραφίας, οι ουσίες εισέρχονται στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου με σύριγγα ταχύτατα και συνεπώς με τη μορφή ενός λεπτού παλμού. Η επιδιωκόμενη απόδοση της δευτερογενούς παγίδας επανεστίασης είναι η παροχή των ουσιών που εκροφούνται στη στήλη του αέριου χρωματογράφου, με αυτή τη μορφή του λεπτού παλμού ατμών.

### **6.2.B.2. Κατασκευή διασύνδεσης με το αναλυτικό σύστημα χωρίς γραμμή μεταφοράς αλλά και με ελάχιστη διαδρομή του δείγματος**

Στόχος της κατασκευής του συστήματος θερμικής εκρόφησης είναι η εξάλειψη οποιασδήποτε γραμμής μεταφοράς. Η θερμαινόμενη γραμμή μεταφοράς αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία, ως ένα μέσο που μπορούν να έρθουν σε επαφή τα συστατικά

του δείγματος και λόγω της σχετική υψηλής θερμοκρασίας (για να αποφευχθούν οι συμπτκνώσεις) να αντιδράσουν μεταξύ τους, αλλοιώνοντας το ίδιο το δείγμα. Αντίστοιχα, όσο μεγαλύτερη είναι η γραμμή μεταφοράς τόσο δίνεται χρόνος στις ουσίες να αλληλεπιδράσουν, παράγοντας μεγαλύτερη αλλοίωση των αναλυόμενων ουσιών.

Η πιθανή ύπαρξη ευαίσθητων ουσιών στην ανθρώπινη εκπνοή, που αποτέλεσε το πεδίο εφαρμογής της συστήματος, ουσιαστικά επέβαλε την προδιαγραφή για όσο το δυνατόν πιο υψηλή αδράνεια. Εκτός από την επιλογή αδρανών υλικών του συστήματος, αυτό μπορεί να επιτευχθεί και με την ελαχιστοποίηση του μήκους του μονοπατιού του δείγματος ανάμεσα στην παγίδα του προσροφητικού και του αναλυτικού συστήματος.

Προκειμένου να ικανοποιηθούν οι παραπάνω προδιαγραφές το όργανο θερμικής εκρόφησης επιλέχθηκε να στέκεται στην κορυφή του αέριου χρωματογράφου, στο επίπεδο των εισαγωγέων και ανιχνευτών. Λόγω αυτής της τοποθέτησής του, είναι αναγκαίο να έχει μικρό εμβαδόν βάσης, για να μπορεί να χωρέσει στον παραπάνω κενό χώρο, αλλά και μικρό βάρος, ώστε να μπορεί να στηριχθεί επαρκώς από την πάνω πλευρά του αέριου χρωματογράφου.

### **6.2.B.3. Κατασκευή αυτόνομου συστήματος παροχής φέροντος αερίου και εισαγωγής υγρού δείγματος**

Αρκετά από τα εμπορικά συστήματα θερμικής εκρόφησης χρησιμοποιούν την υποδομή του αέριου χρωματογράφου, σε ότι αφορά τα θέματα φέροντος αερίου και εισαγωγής των εκροφούμενων ουσιών στο αναλυτικό σύστημα (βλ. § 3.4.A). Μια τυπική χρήση στοιχείων της οργανολογίας του αέριου χρωματογράφου είναι η κατάληψη ενός εισαγωγέα, συνήθως του split/ splitless ή του on-column, με πιο απλή τη λύση της διάτρησης του *septum* του εισαγωγέα από μια βελόνα, που είναι συνδεδεμένη με μια γραμμή μεταφοράς από το σύστημα θερμικής εκρόφησης προς τον αέριο χρωματογράφο.

Αυτή η εύκολη και αποδοτική επίλυση του προβλήματος της αξιόπιστης μεταφοράς των ουσιών της μέτρησης αέρα στη στήλη του αέριου χρωματογράφου, έχει και σημαντικά μειονεκτήματα, όπως αυτό της κατάληψης ενός από τα συστήματα εισαγωγής του. Αυτό σημαίνει ότι για να χρησιμοποιηθεί ο αέριος χρωματογράφος για οποιαδήποτε μέτρηση που δεν συμπεριλαμβάνει τη θερμική εκρόφηση, το αντίστοιχο



σύστημα θα πρέπει να αποσυνδεθεί από αυτόν, παράγοντας χρονική καθυστέρηση και πιθανότατα αυξημένο κόστος, λόγω αντικατάστασης αναλωσίμων των συνδέσεων (*ferrules, septum*). Επίσης, κατά τη διάρκεια των αναλύσεων περιβαλλοντικού αέρα από δειγματοληψία με παγίδες προσροφητικού υλικού, δεν είναι δυνατόν να γίνουν παράλληλες μετρήσεις οποιασδήποτε άλλης μορφής, τουλάχιστον με τη χρήση τριχοειδούς στήλης, λόγω της κατάληψης του αντίστοιχου εισαγωγέα από το σύστημα της θερμικής εκρόφησης.

Το εργαστήριο που εκτελέστηκε αυτή η διδακτορική διατριβή παρουσιάζει ένα αρκετά μεγάλο φορτίο μετρήσεων που βασίζονται στο GC/MS (HP 5890/5972) της Agilent Technologies και μάλιστα με τη χρήση ειδικών τεχνικών όπως της διασύνδεσης θερμοζυγού με το φασματοόμετρο μάζας (TG/MS). Το σύστημα θερμικής εκρόφησης επιλέχθηκε να φέρει αυτόνομα συστήματα και παροχής φέροντος αερίου και σύνδεσής του με τη χρωματογραφική στήλη για να διατηρηθεί στα ίδια, ήδη υψηλά, επίπεδα η αποδοτικότητα των συστημάτων του εμπορικού αεριοχρωματογραφικού συστήματος. Παράλληλα, η αυτόνομη κατασκευή αφαιρεί οποιουδήποτε περιορισμούς χειρισμών των πνευματικών συστημάτων που είναι πιθανόν να φέρει η χρήση ενός μέρους από αυτά του GC, παρέχοντας με αυτό τον τρόπο ελευθερία στο σχεδιασμό του συστήματος αλλά και στη μελλοντική του χρήση. Άλλωστε, η κατασκευή αυτή αποτελεί προθάλαμο για τη δημιουργία μιας λύσης πεδίου, όπου κατά πάσα πιθανότητα το κινητό GC/MS δεν θα διαθέτει αυτόνομο σύστημα χρωματογραφικού εισαγωγέα.

Ο σχεδιασμός των αρχικών σχεδιαστικών επιλογών περιέλαβε και την κατασκευή μιας διάταξης με την οποία να μπορούν να εισαχθούν στο σύστημα υγρά πρότυπα διαλύματα. Αυτό το χαρακτηριστικό του συστήματος κρίθηκε ότι μπορεί να βοηθήσει στον έλεγχο λειτουργίας και τη βαθμονόμηση του θερμικού εκροφητή. Ουσιαστικά η κατασκευή ενός «παραθύρου» στην εισαγωγή υγρών προτύπων με σύριγγα, απαιτεί μια υποδοχή για *septum*, ενώ παράλληλα ο χώρος που έρχεται σε επαφή με το υγρό θα πρέπει να είναι θερμαινόμενος.

#### **6.2.B.4. Έλεγχος από ηλεκτρονικό υπολογιστή**

Οι αρχικές σχεδιαστικές επιλογές αλλά και η διερεύνηση των τεχνικών χαρακτηριστικών των υπόλοιπων εμπορικών συστημάτων, είναι ικανές να παράγουν μια αντιπροσωπευτική εικόνα για τις απαιτούμενες συσκευές ελέγχου και

αυτοματισμού του οργάνου. Για παράδειγμα, είναι αυτονόητο ότι θα υπάρχουν 2 ή περισσότερες ζώνες θερμοστάτησης, ανάλογα με τον σχεδιασμό, από τις οποίες 1 τουλάχιστον είναι της θέρμανσης του σωλήνα δειγματοληψίας και η άλλη η θερμαινόμενη διασύνδεση που εξασφαλίζει τη μεταφορά των ουσιών προς τη στήλη του αέριου χρωματογράφου.

Θερμοστάτηση ορίζεται ως η διατήρηση ενός στελέχους της συσκευής σε σταθερή θερμοκρασία, που ορίζεται από τον χρήστη (setpoint). Ένα τέτοιο σύστημα αποτελείται από το μέσο θέρμανσης (π.χ. ηλεκτρική αντίσταση), το μέσο μέτρησης της θερμοκρασίας και τον ελεγκτή της διαδικασίας. Στον ίδιο τον ελεγκτή αποθηκεύεται το setpoint της θερμοστάτησης και ρυθμίζεται αυτόματα η παροχή ή όχι ρεύματος στο μέσο θέρμανσης.

Η θερμοστάτηση δεν αναμένεται να είναι ιδιαίτερο πρόβλημα στη κατασκευή μιας και υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμες αρκετές ανάλογες ανεξάρτητες συσκευές που αναλαμβάνουν όλες τις παραπάνω λειτουργίες και μάλιστα σε μικρό κόστος. Τυπικό παράδειγμα τέτοιων ρυθμιστών θερμοκρασίας είναι αυτοί που παράγει η ιταλική εταιρεία Eliwell.

Πέρα από τις ζώνες θερμοστάτησης, η πνευματική ρύθμιση του συστήματος μπορεί να απαιτεί το χειρισμό συσκευών διακοπής ή μεταγωγής της ροής, δηλαδή βαλβίδων, οι οποίες και πάλι χειρίζονται εύκολα με την παροχή τους ή όχι με συνεχές ρεύμα, τυπικά 12 ή 24 V.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα είναι η παραγωγή των κατάλληλων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων τα οποία θα κάνουν τον συγχρονισμό όλων των απαραίτητων χειρισμών που πρέπει να γίνουν κατά τις φάσεις λειτουργίας του οργάνου. Επίσης, αυτές οι ηλεκτρονικές συσκευές θα πρέπει να είναι ικανές, είτε να αποθηκεύουν χρονικές παραμέτρους, όπως η διάρκεια της θερμικής εκρόφησης, είτε να μπορεί ο χρήστης να τις επιλέξει πριν από την εκκίνηση του πειράματος. Η διαθέσιμη γνώση του εργαστηρίου πάνω στα ηλεκτρονικά ήταν μικρή και η κατασκευή ενός αξιόπιστου τέτοιου ελεγκτή θα απαιτούσε το 100% της κατασκευής να γίνει εκτός του ΕΜΠ.

Η σχεδιαστική επιλογή που έγινε ήταν η ελαχιστοποίηση των ρυθμιστικών μερών, ως ανεξάρτητα εξαρτήματα (π.χ. ο εγκέφαλος θερμοστάτησης ενός block), τα οποία θα ήταν αντικείμενα εξωτερικού κατασκευαστή και η μεταφορά, όσο το δυνατόν, περισσότερων μερών σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Αυτή η επιλογή έχει δύο πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα. Το πρώτο και πιο σημαντικό είναι ότι όλες οι

ρυθμίσεις τις μεθόδου, όπως θερμοκρασίες των block θερμοστάτησης, ο χρόνος εκρόφησης, ο χρόνος θέρμανσης της ψυχρής παγίδας και ο χρονισμός τους μαζί με αυτών των βαλβίδων με τις οποίες επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός του δείγματος, είναι τιμές που αποθηκεύονται στον υπολογιστή και όχι σε συσκευές του συστήματος. Άρα οι δυνατότητες ρύθμισης έχουν πολύ μεγάλα εύρη, ειδικά σε παραμέτρους που αφορούν το χρόνο. Για παράδειγμα η EPA απαιτεί προγραμματιζόμενη χρονική διάρκεια εκρόφησης μέχρι τα 30 min ενώ με τη χρήση του H/Y αυτή η διάρκεια μπορεί να είναι καθαρά θέμα του χρήστη και του προγράμματος ελέγχου του συστήματος. Επιπροσθέτως, οι δυνατότητες αυτόματης ρύθμισης του συστήματος ώστε να ολοκληρώνει ένα κύκλο εκρόφησης – επανεστίασης – εισαγωγής στο σύστημα, είναι καθαρά θέμα ανάπτυξης λογισμικού, με τελικό στόχο αυτό της λειτουργίας του χωρίς την άμεση επέμβαση του χρήστη (π.χ. χειροκίνητο άνοιγμα βαλβίδων και θερμάνσεων).

Το δεύτερο πλεονέκτημα είναι η ανάγκη κατασκευής μόνο ενός απλού κυκλώματος – πλακέτας από εξωτερικό συνεργάτη του εργαστηρίου ο οποίος εκτελεί τις παρακάτω λειτουργίες: i) Ανοίγει και κλείνει τα κυκλώματα θέρμανσης των θερμοστατήσεων ii) Ανοίγει και κλείνει το κύκλωμα ενεργοποίησης των απαιτούμενων βαλβίδων και iii) Μετατρέπει τη μέτρηση από τα θερμοζεύγη σε απλό δυναμικό, ώστε να γίνει η μέτρηση της θερμοκρασίας των block από τον υπολογιστή. Τα παραπάνω έγιναν πολύ εύκολα με χρήση Solid State Relay (SSR), όπως αναλύονται στη παράγραφο 6.6, ενώ η κάρτα επικοινωνίας του υπολογιστή με την πλακέτα ήταν μια εμπορικά διαθέσιμη από την εταιρεία Advantech.

### **6.3. Σχεδιασμός του τμήματος θερμικής εκρόφησης (Thermal Desorption Block)**

Το πρώτο κομμάτι του συστήματος θερμικής εκρόφησης, αφορά τη θέρμανση της παγίδας, όπου έχουν προσροφηθεί οι ουσίες της κάθε δειγματοληψίας περιβαλλοντικού αέρα. Πρόκειται για ένα μέρος θερμοστάτησης στο οποίο δεν υπάρχει κρίσιμη ανάγκη για ταχύτατη θέρμανση, στο σημείο επιλογής της τελικής θερμοκρασίας, μιας και είναι γνωστό ότι η ίδια η διαδικασία της εκρόφησης είναι σχετικά αργή, δηλαδή της τάξης των min, αν και έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία συστήματα που χρησιμοποιούν ταχύτατη θέρμανση της παγίδας με χρήση μεταλλικού

πυρήνα και υψίσυχνο επαγωγικό ρεύμα, δηλαδή τεχνολογία Curie Point [32] (βλ. § 1.5) και [63] (βλ. § 2.4). Αυτού του είδους η θέρμανση εφαρμόζεται σε συστήματα πεδίου. ενώ έχουν εμφανιστεί συστήματα με τη θερμαντική αντίσταση να αποτελείται από μια λεπτή αγωγίμη επικάλυψη [88]. Αυτού του τύπου η θέρμανση, ειδικά σε ένα εργαστηριακό όργανο, δεν κρίθηκε ότι προσφέρει αναλυτικό πλεονέκτημα, σε σύγκριση μάλιστα με το κόστος πραγματοποίησης. Το μοναδικό μειονέκτημα της επιλογής θέρμανσης με μανδύα είναι η αναμονή του χειριστή χρόνου τάξης λίγων min, μέχρι να επιτευχθεί η θέρμανση του μανδύα στην επιλεγμένη θερμοκρασία.

Σύμφωνα με το παραπάνω σκεπτικό, δεν απαιτείται η ελαχιστοποίηση των διαστάσεων του μανδύα θέρμανσης, έτσι ώστε να μειωθεί η θερμική του μάζα. Οι διαστάσεις του μανδύα περισσότερο καθορίστηκαν από τις διαστάσεις των σωλήνων εκρόφησης και από τον απαιτούμενο όγκο υλικού για να εισαχθούν σε αυτό η θερμαντική αντίσταση και το θερμοστοιχείο. Τέλος μια άλλη παράμετρος του σχεδιασμού του μέρους της θερμικής εκρόφησης είναι οι διαστάσεις και η επιλογή των εξαρτημάτων διασύνδεσης με το μέρος ψυχρής παγίδευσης.

Σημαντικό ρόλο στο σχεδιασμό του Thermal Desorption Block έπαιξε και η επιλογή της προσθήκης εξαρτήματος για την ένεση υγρών δειγμάτων, ώστε να είναι δυνατή η βαθμονόμηση του συνολικού συστήματος και με αυτό τον τρόπο. Η επίλυση ήταν μάλλον ένα αρκετά εύκολο θέμα, με τη χρήση ενός ανταλλακτικού εξαρτήματος χρωματογραφίας που ήταν το σώμα ενός χρωματογραφικού εισαγωγέα. Το εξάρτημα αυτό προσφέρει την υποδοχή για καπάκι που φέρει *septum* στο άνω μέρος ενώ το κάτω μέρος είναι τυποποίησης 1/4" Swagelock και συνεπώς είναι άμεσα συμβατό με τους σωλήνες θερμικής εκρόφησης, ώστε να αποτελέσει το άνω σημείο πρόσδεσής τους στο σύστημα.

Δεδομένου ότι η σύνδεση του Thermal Desorption Block με το μέρος ψυχρής παγίδευσης είναι στατικό, δηλαδή δεν μπορεί να μετακινηθεί και πάντα λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι οι εμπορικά διαθέσιμες παγίδες μπορούν να διαφέρουν σε μήκος, επιλέχθηκε ο χρωματογραφικός εισαγωγέας να μπορεί να μετακινηθεί πάνω ή κάτω. Συνεπώς αυτό το εξάρτημα σχεδιάστηκε να στηρίζεται σε ανεξάρτητο block το οποίο φέρει δεξιά και αριστερά του κοιλίες στήριξης με το σασί όλου του συστήματος που κινούνται σε κάθετες σχισμές. Με αυτό τον τρόπο ο χρήστης του συστήματος μπορεί να ξεβιδώσει ελαφρά τους κοιλίες στήριξης, να μετακινήσει όλο το block στήριξης του εισαγωγέα πάνω ή κάτω και στη συνέχεια να τους σφίξει ξανά, κρατώντας το σε ένα σταθερό ύψος.

Τελευταίο, σε θέματα σχεδιασμού του μέρους θερμικής εκρόφησης, ήταν η σύνδεσή του με το τμήμα ψυχρής παγίδευσης. Όπως θα αναλυθεί στη παράγραφο 6.4 η κρυογενική παγίδα είναι μια τριχοειδής στήλη εσωτερικής διαμέτρου 0,53 mm. Συνεπώς ο σύνδεσμος ανάμεσα στα δύο block θα πρέπει να είναι από τη μια πλευρά τυποποίησης 1/4" (ορίζεται από τη διατομή των παγίδων) και από την άλλη τυποποίησης 1/16", που είναι τυπική για σύνδεση τριχοειδών στηλών. Ιδανικό εξάρτημα γι' αυτό το σκοπό ήταν ένα εμπορικά διαθέσιμο *union* ανοξείδωτου χάλυβα. Η στήριξή του στο σύστημα έγινε με ένα μικρό block το οποίο βιδώνεται με 2 βίδες στο κάτω μέρος του block θερμικής εκρόφησης.

### 6.3.A. Επιλογή υλικών

- **Block θέρμανσης (μπροστά και πίσω μέρος):** Αλουμίνιο, για εύκολη επεξεργασία και μικρό βάρος του block.
- **Block στήριξης χρωματογραφικού εισαγωγέα:** Αλουμίνιο.
- **Block στήριξης *union*:** Αλουμίνιο.
- **Χρωματογραφικός εισαγωγέας:** Ανοξείδωτος χάλυβας.
- ***Union 1/16" male σε 1/4" male*:** Ανοξείδωτος χάλυβας.

Σημειώνεται ότι αν και το αλουμίνιο δεν είναι υλικό το οποίο είναι χημικά αδρανές, η χρήση του δεν επηρεάζει το ίδιο το δείγμα που διέρχεται από το όργανο, μιας και αυτό είναι μέσα στο γυάλινο σωλήνα δειγματοληψίας. Το δείγμα έρχεται σε επαφή με εξαρτήματα ανοξείδωτου χάλυβα που θεωρείται αποδεκτό υλικό στην αέρια χρωματογραφία. Ο ίδιος ο ανοξείδωτος χάλυβας θα μπορούσε να είχε επικάλυψη SilcoSteel για την βέλτιστη παθητικοποίηση, επιλογή που δεν έγινε λόγω του υψηλού της κόστους αλλά και της μη διαθεσιμότητας τέτοιων υλικών στο εργαστήριο.

### 6.3.B. Σχεδιασμός πνευματικών

Το block θερμικής εκρόφησης, είναι από τα σημαντικότερα μέρη σε ότι αφορά το πνευματικό μέρος του συνολικού συστήματος. Από πλευράς λειτουργιών θα πρέπει να παρέχει την απαιτούμενη ροή He στο σύστημα, να ρυθμίζει την πίεση λειτουργίας του αερίου και συνήθως να ρυθμίζει και τη ροή του. Η πραγματοποίηση της εισαγωγής του He στο σύστημα ήταν αρκετά εύκολη λόγω του γεγονότος ότι ο χρωματογραφικός

εισαγωγέας, σαν εξάρτημα, διαθέτετε έτοιμο σωλήνα εισόδου αερίου τυποποίησης 1/16", από κατασκευής.

Η ρύθμιση της πίεσης του φέροντος αερίου πραγματοποιείται με τη χρήση τυποποιημένου χειροκίνητου ρυθμιστή πίεσης, ο οποίος χρησιμοποιείται στους αέριους χρωματογράφους 5890 & 6890 της εταιρείας Agilent Technologies. Αυτός ο ρυθμιστής προσφέρει μάλιστα ειδική σύνδεση για σωλήνα 1/16" για την προσαρμογή μανομέτρου, ώστε ο χρήστης να μπορεί να μετρήσει την πίεση λειτουργίας του οργάνου. Σημειώνεται ότι όλα τα πνευματικά και ηλεκτρικά εξαρτήματα του συστήματος τοποθετήθηκαν σε όμοιο σασί με αυτό των λειτουργικών του μερών, αριστερά τους. Σε ότι αφορά τις απαιτούμενες σωληνώσεις και συνδέσεις, τυπικά σε αεριοχρωματογραφικά συστήματα, το φέρον έρχεται στο όργανο με σωλήνωση 1/4" και συνεπώς για να μπει πρώτα στο ρυθμιστή πίεσης και στη συνέχεια στο όργανο απαιτήθηκε *union* 1/4" σε 1/16".

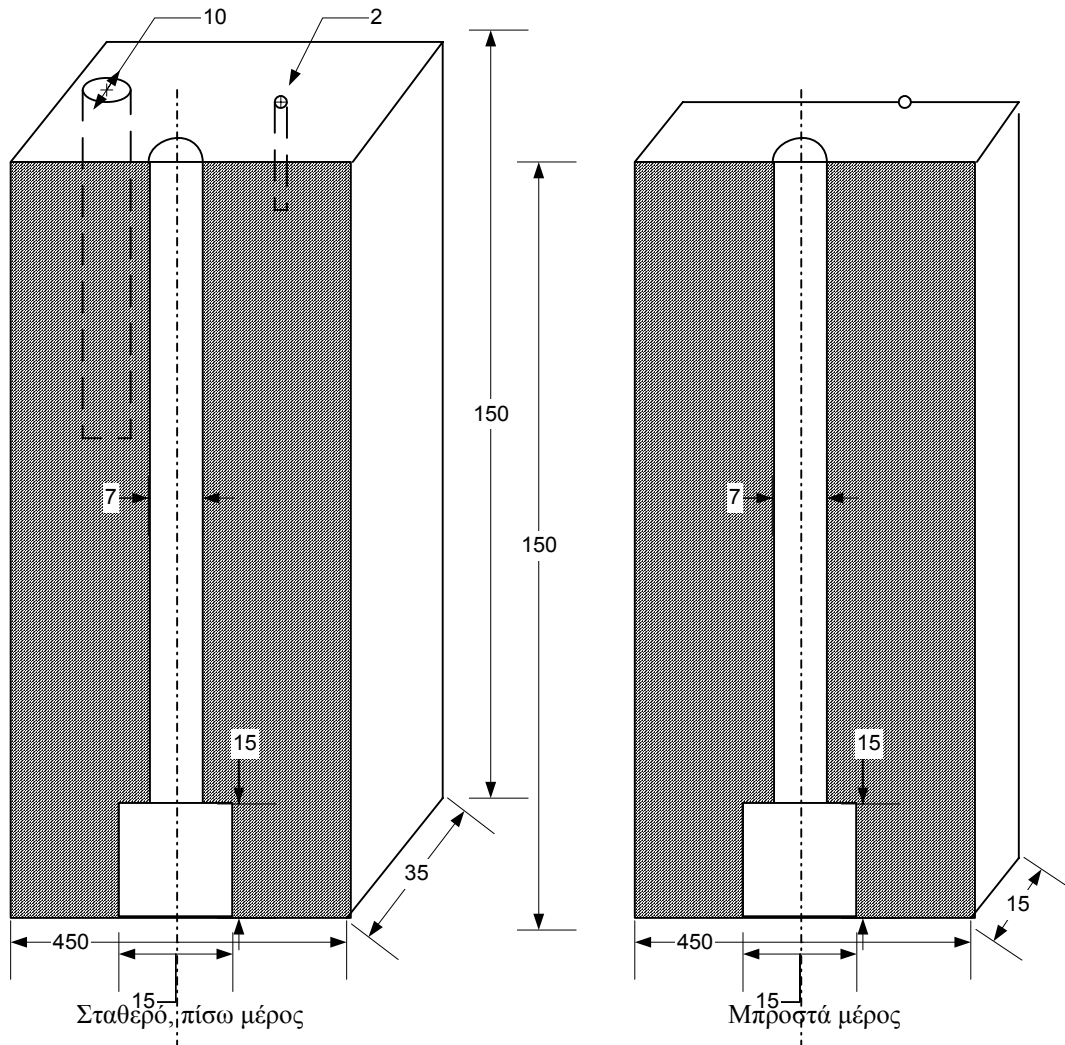
Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η ρύθμιση της ροής του φέροντος από το χρήστη επιλέχθηκε να μην γίνεται στο block της θερμικής εκρόφησης αλλά στο τέλος της «διαδρομής» του He δηλαδή στο block της διασύνδεσης με τον αέριο χρωματογράφο. Η παράμετρος της ροής του He που είναι και η ροή εκρόφησης των σωλήνων, τονίζεται από τη βιβλιογραφία ότι είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος μιας και καθορίζει ίσως το κρισιμότερο στάδιο της ανάλυσης. Άρα απαιτείται έλεγχος της με τον καλύτερο δυνατό τρόπο. Η ρύθμιση και η μέτρησή της ροής αυτής πριν περάσει από τον σωλήνα δειγματοληψίας δεν εξασφαλίζει απαραίτητα ότι είναι η πραγματική που περνάει μέσα από το σωλήνα αυτό, ίσως λόγω διαρροών ή αντιστάσεων στη ροή. Αν η ροή αυτή μετρηθεί στο τέλος του οργάνου είναι δεδομένο ότι έχει περάσει από όλη τη διαδρομή του δείγματος. Άλλωστε η ρύθμιση του τύπου πίεση εισόδου – ροή εξόδου είναι τυπική πρακτική σε αεριοχρωματογραφικούς εισαγωγείς.

### 6.3.Γ. Μηχανολογικά σχέδια

Το βασικό στέλεχος του τμήματος της θερμικής εκρόφησης φαίνεται στην εικόνα 6.1. Αποτελείται από δύο μέρη, ένα σταθερό που είναι και το σημείο όπου εφαρμόζεται η θέρμανση για τη θερμική εκρόφηση και ένα αποσπώμενο, μπροστινό μέρος, το οποίο αφαιρείται ώστε ο χρήστης του οργάνου να έχει προσβασιμότητα στις παγίδες για τοποθέτηση και αλλαγή. Σημειώνεται επίσης ότι δεν ακουμπά στο σασί του οργάνου

για αποφυγή της υψηλής θέρμανσης του περιβλήματος αυτού του οργάνου με τη χρήση κατάλληλων θερμομονωτικών αποστατών (*spacer*).

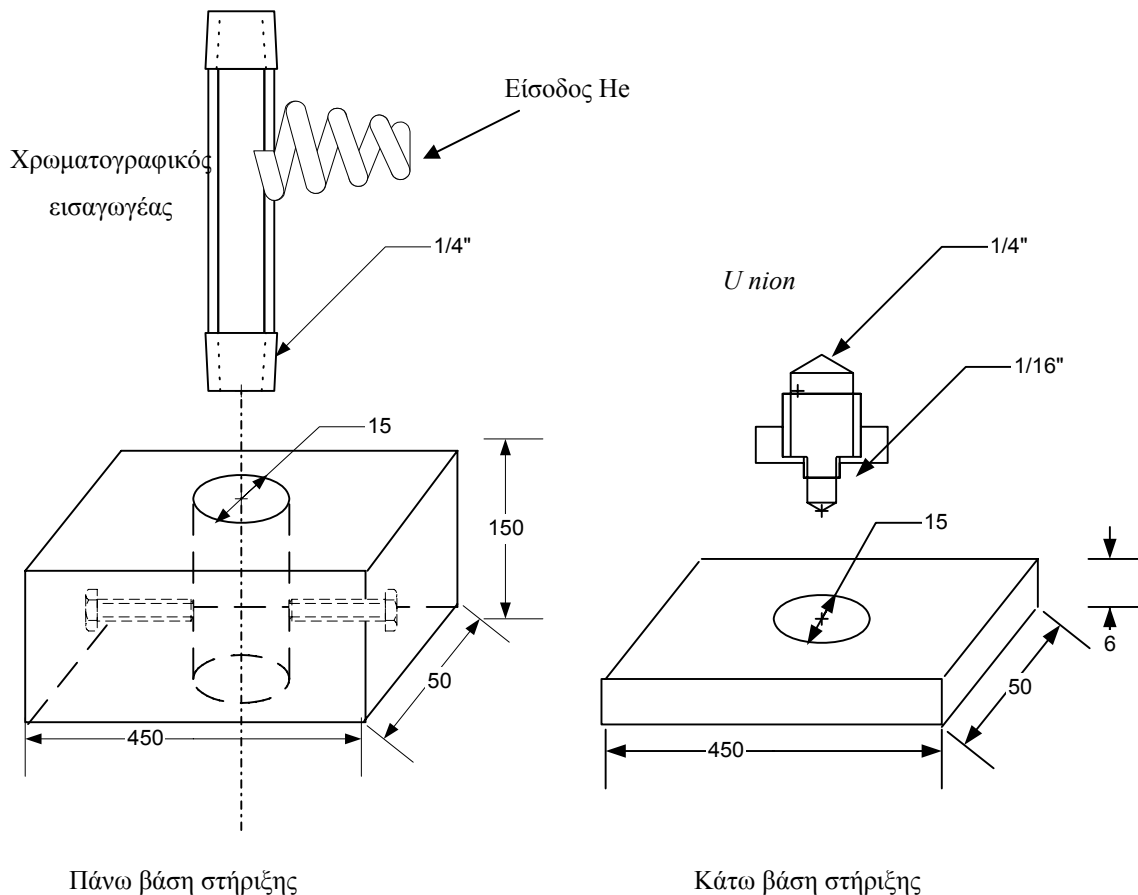
Τρύπα θερμαντικής αντίστασης      Τρύπα θερμοστοιχείου



Εικόνα 6.1: Βασικό στέλεχος θερμικής εκρόφησης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το βασικό στέλεχος της θερμικής εκρόφησης δεν φέρει τους συνδέσμους στήριξης του σωλήνα θερμικής εκρόφησης. Στο πάνω μέρος η σύνδεση γίνεται με τον χρωματογραφικό εισαγωγέα, ο οποίος στηρίζεται στο όργανο με τη βάση στήριξης που φαίνεται στην εικόνα 6.2. Επίσης, τα μηχανολογικά σχέδια ολοκληρώνονται με την παρουσίαση της βάσης στήριξης του συνδέσμου στον οποίο εφαρμόζεται ο προσροφητικός σωλήνας, στο κάτω του μέρος και η ψυχή παγίδα στο άνω μέρος της. Πρόκειται για προστιθέμενο εξάρτημα στη βάση του στελέχους θερμικής εκρόφησης με ιδιαίτερες διαστάσεις μιας και πρέπει να στηρίζει το *union*, το οποίο βρίσκεται ακριβώς ανάμεσα στα δύο μέρη, σταθερό και αποσπώμενο. Η τελική

και πραγματική μορφή του Thermal Desorption Block, όπως και των υπόλοιπων μερών του συστήματος, σε φωτογραφίες και όχι σε μηχανολογικά σχέδια παρουσιάζονται στο Παράρτημα 3 της διατριβής.



Εικόνα 6.2: Οι βάσεις στήριξης των σωλήνων θερμικής εκρόφησης

## 6.4. Σχεδιασμός τμήματος της ψυχρής παγίδευσης (Cryo Trap Block)

Οι τελικές σχεδιαστικές επιλογές για το κομμάτι της ψυχρής παγίδευσης αποτέλεσαν από τα πιο δυσεπίλυτα θέματα της διατριβής. Κατά πρώτον έπρεπε να αποφασισθεί ο τρόπος ψύξης της παγίδας και στη συνέχεια ο τρόπος της θέρμανσής της, έτσι ώστε αυτός να πληροί την προδιαγραφή για ταχύτατη άνοδο της θερμοκρασίας της. Εκτός αυτών σημαντικό μέρος του σχεδιασμού ήταν οι αποφάσεις για τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της παγίδας.



#### 6.4.A. Σχεδιασμός είδους ψύξης

Σε πρώτη φάση, το είδος της ψύξης της δευτερογενούς παγίδας έπρεπε να επιλεγθεί να είναι ανάμεσα σε ψύξη με σύστημα Peltier (βλ. § 6.2.Δ και [62]) ή αυτή με τη χρήση κρυογενικού αερίου (υγρό άζωτο ή υγρό CO<sub>2</sub>). Επίσης, η σημαντικότερη παράμετρος για την επιλογή αυτή ήταν περισσότερο το είδος των χημικών ουσιών που η ψυχρή παγίδα πρέπει να είναι ικανή να κατακρατεί. Αναλυτικότερα, το ηλεκτρικά ζεύγη Peltier μπορούν να ψύξουν μια περιοχή σε θερμοκρασία μερικών δεκάδων βαθμών χαμηλότερα από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, χαρακτηριστικά -45 με -50°C. Αυτό σημαίνει ότι είναι ικανά να παγώσουν ή να συμπυκνώσουν ουσίες με σημείο ζέσεως σε αυτή τη περιοχή θερμοκρασιών. Βέβαια η βιβλιογραφία, όταν χρησιμοποιούνται ζεύγη Peltier, έχει εμφανίσει παγίδες με ικανότητα κατακράτησης ουσιών και με μικρότερο σημείο ζέσεως, όταν η ίδια η παγίδα περιέχει κάποιου είδους προσροφητικό υλικό. Για παράδειγμα η εργασία των Simmonds et al., χρησιμοποιεί τα προσροφητικά υλικά Carbotrap, Carboxen 1003 και Carboxen 1000, ως γέμισμα της ψυχρής παγίδας και με αυτό τον τρόπο κατακρατώνται αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες ως και σημείο ζέσεως κοντά στους -80°C [62].

Η πραγματοποίηση μιας κατασκευής ψύξης με Peltier θα απαιτούσε είτε την αγορά ενός πιθανότατα εμπορικού συστήματος μαζί με τα συστήματα αυτόματης ρύθμισης, είτε θα προϋπέθετε την χρήση κάποιου τέτοιου συστήματος ως πυρήνα για μια ιδιοκατασκευή. Πρόκειται για μια λύση η οποία θα αύξανε το αρχικό κόστος κατασκευής αλλά το σημαντικότερο είναι ότι δεν θα ήταν πραγματοποιήσιμη από το προσωπικό του Εργαστηρίου Αναλυτικής και Ανόργανης Χημείας, με αποτέλεσμα να ήταν αναγκαία νέα επέμβαση εξωτερικού συνεργάτη. Βέβαια αυτή η λύση, ο οποία ομοιάζει με λύση υψηλού κόστους εγκατάστασης – χαμηλού κόστους λειτουργίας, δεν απαιτεί τη χρήση και κατανάλωση ακριβών κρυογενικών αερίων.

Σε ότι αφορά τη ψύξη με χρήση κρυογενικού ρευστού, αυτή αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως η αποδοτικότερη λύση μιας και ουσιαστικότερο πλεονέκτημα της είναι ότι επιτυγχάνονται πολύ χαμηλές θερμοκρασίες παγίδευσης, με χαρακτηριστικότερη αυτή του υγρού αζώτου το οποίο παρουσιάζει σημείο ζέσεως κοντά στους -200°C. Χαρακτηριστική εφαρμογή είναι η εργασία των Villberg et al, με το σχεδιασμό ενός συστήματος θερμικής εκρόφησης που χρησιμοποιεί κρυογενική παγίδευση υγρού αζώτου, με δυνατότητα να ανιχνεύει πολικές οργανικές ουσίες ακόμη με 2 άτομα άνθρακα όπως το οξικό οξύ, σε στερεά δείγματα πολυαιθυλενίου [70].

Σημαντικό επίσης πλεονέκτημα της λύσης αυτής είναι ότι η ίδια η παγίδα δεν αποτελείται από τίποτε άλλο παρά από μια κοινή τριχοειδή στήλη, η οποία περισσότερο λειτουργεί σαν ένα μέσο εναλλαγής θερμότητας παρά σαν μέσο προσρόφησης ή κατακράτησης ουσιών. Άλλωστε η χρήση τέτοιου τύπου παγίδευσης είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη σε τυποποιημένα χρωματογραφικά συστήματα, τις τελευταίες δεκαετίες, με αντιπροσωπευτική εφαρμογή της κρυογενικής παγίδευσης VOCs που προέρχονται από ανθρώπινα σωματικά υγρά, των Watanabe-Suzuki et al [89]. Στη δημοσίευση αυτή οι ερευνητές αναφέρουν τη δυνατότητα παγίδευσης VOCs με πολύ μεγάλη πτητικότητα όπως το χλωροφόρμιο, η αιθανόλη και το διχλωρομεθάνιο. Το μονοπάτι του υγρού αζώτου μέσα στο σύστημα θερμικής εκρόφησης είναι εύκολα πραγματοποιήσιμο με τη διασύνδεση δύο *tau* ανοξειδωτου χάλυβα τυποποίησης 1/4" Swagelock. Η αυξημένη διατομή του 1/4" είναι τυπική για διαβίβαση κρυογενικού αερίου σε συστήματα αέριας χρωματογραφίας. Αναλυτικά σχέδια του συστήματος διαβίβασης φαίνονται στη παράγραφο 6.4.Δ.

Όσο αφορά τη συζήτηση για οικονομικά θέματα αυτής της λύσης και τις δυνατότητες πραγματοποίησής της, είναι ξεκάθαρο ότι δεν απαιτούνται ιδιαίτερα υλικά για τη κατασκευή της ίδιας της παγίδας παρά *union* και σωληνώσεις, όλα συμβατά με υγρό άζωτο και μια κατάλληλη τριχοειδής στήλη. Το ουσιώδες κόστος πραγματοποίησης αφορά περιφερειακά συστήματα όπως ένα δοχείο Dewar για την μεταφορά και αποθήκευση του υγρού αζώτου και συστήματος μετάγγισης προς το αναλυτικό όργανο. Παρ' όλα αυτά το κόστος αυτό συγκρινόμενο με το κόστος για τα θερμοζεύγη Peltier, ήταν μικρότερο σε υποτριπλάσια τάξη μεγέθους. Επιπροσθέτως, η κατασκευαστική προσπάθεια ευεργετήθηκε από την υποδομή του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας με την παροχή ενός ήδη υπάρχοντος δοχείου Dewar, αλλά και από το ΕΜΠ με την ελεύθερη παροχή υγρού αζώτου, από το κτίριο Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών.

#### **6.4.B. Επιλογή είδους θέρμανσης**

Η βασική σχεδιαστική προδιαγραφή της ταχύτατης θέρμανσης της ψυχρής παγίδας είναι ευνόητο ότι δεν μπορεί να επιτευχθεί με τη λύση της κλασικής θέρμανσης με μανδύα μετάλλου, λόγω της αυξημένης θερμικής μάζας και συνεπώς αδράνειας που θα παρουσιάζει όχι η παγίδα αλλά ο ίδιος ο μανδύας. Αν και σε αυτή τη περίπτωση θα μπορούσε να εφαρμοσθεί η εξαιρετική λύση της θέρμανσης με το

σημείο Curie ενός πολύ λεπτού μεταλλικού περιβλήματος της ψυχρής παγίδας (βλ. § 6.3) τελικά υιοθετήθηκε μια τεχνική λύση που έχει εφαρμοσθεί στη βιβλιογραφία για τον ίδιο σκοπό της ταχύτατης θέρμανσης στηλών. Πρόκειται για προσπάθειες αντικατάστασης των κλασικών χρωματογραφικών φούρνων με επικάλυψη των χρωματογραφικών στηλών με λεπτό μεταλλικό στρώμα και διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου του. Λόγω της πολύ μικρής θερμικής μάζας της επικάλυψης και της στήλης, η θέρμανση είναι ταχύτατη δηλαδή δεκάδες φορές μεγαλύτερη από αυτή που παρουσιάζει ένας χρωματογραφικός φούρνος (π.χ.  $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), ενώ η ρύθμιση της θερμοκρασίας μπορεί να γίνει από την παρακολούθηση της αλλαγής της ωμικής αντίστασης της επικάλυψης λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας της [90]. Θα πρέπει φυσικά να σημειωθεί ότι αυτού του τύπου οι εφαρμογές είναι οι λεγόμενες χαμηλής τάσης – υψηλού ρεύματος, δηλαδή συνήθως απαιτούν ηλεκτρικά δυναμικά λίγων V, λόγω της πολύ χαμηλής ωμικής αντίστασης των επικαλύψεων, αλλά απαιτούν καλώδια και μετασχηματιστές που μπορούν να χειριστούν ρεύματα αρκετών A.

Στο κομμάτι της πραγματοποίησης αποφασίσθηκε η χρήση μη-μόνιμου μεταλλικού περιβλήματος της χρωματογραφικής στήλης, που λειτουργεί ως ψυχρή παγίδα, μιας και αυτή προβλέφθηκε ότι θα αλλάζει συχνά λόγω των μεγάλων καταπονήσεων της: ψύξη με υγρό άζωτο και στη συνέχεια θέρμανση μέχρι τους  $300^{\circ}\text{C}$ . Πάντα λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι το σύστημα θερμικής εκρόφησης θα πρέπει να κατασκευασθεί από απλά χρωματογραφικά υλικά, το «ωμικό» περίβλημα της στήλης αποτέλεσε σωλήνας ανοξειδωτού χάλυβα εξωτερικής διαμέτρου 1/16" και της μεγαλύτερης δυνατής εσωτερικής για να είναι δυνατόν να περάσει στο μέσον του χρωματογραφική στήλη 0.53 mm.

Στον τομέα της ρύθμισης της θέρμανσης, έγινε ο παρακάτω συμβιβασμός. Αν θα δινόταν δυνατότητα να ελέγξει ο χρήστης τη τελική θερμοκρασία της θέρμανσης της ψυχρής παγίδας, θα απαιτούνταν ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου της τάσης θέρμανσης, που θα εφαρμοζόταν στα άκρα του σωλήνα ανοξειδωτού χάλυβα και φυσικά μετρητική διάταξη μέτρησης της θερμοκρασία αυτής. Αυτό συνεπάγεται ότι το ηλεκτρονικό μέρος θα γινόταν περισσότερο και ακριβότερο, είτε σαν υλικά είτε σαν εργασία εξωτερικού κατασκευαστή. Επιπροσθέτως, δεν κρίθηκε ότι ήταν τεχνικά εφικτή η προσαρμογή ενός θερμοστοιχείου μέσα σε ένα σωλήνα διαμέτρου 1/16", ο οποίος περιέχει και μια τριχοειδή στήλη, ενώ παράλληλα για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν πιο πάνω απορρίφθηκε οποιαδήποτε λύση για κατασκευή ηλεκτρονικού μέρους με μέτρηση θερμοκρασίας από τις μεταβολές της ωμικής αντίστασης.

Το σύστημα ελέγχθηκε σε κατασκευαστικό επίπεδο για το βέλτιστο ζεύγος δράσης – αποτελέσματος που δεν είναι άλλο από το δυναμικό στα άκρα του μεταλλικού σωλήνα με αποτέλεσμα την τελική θερμοκρασία που επιτυγχάνεται σε αυτόν. Η προδιαγραφή από τη βιβλιογραφία (βλ. § 6.2.A – βασικές προδιαγραφές) είναι τελική θερμοκρασία των 350°C, η οποία επιτυγχάνεται με τάση 2,4 V στα άκρα του σωλήνα ανοξειδώτου χάλυβα μήκους 20 cm. Η παροχή συνεχούς δυναμικού 2,4 V επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλου τοροειδούς μετασχηματιστή, ώστε να μπορεί να χειριστεί το διαβιβαζόμενο ρεύμα που μετρήθηκε να ξεπερνά τα 6 A.

#### 6.4.Γ. Επιλογή υλικών – μελέτη διαστασιολόγησης και είδους τριχοειδούς ψυχρής παγίδευσης.

- **T (Tav) διαβίβασης υγρού αζώτου:** Ανοξειδωτος χάλυβας
- **Περίβλημα θέρμανσης τριχοειδούς:** Ανοξειδωτος χάλυβας
- **Στελέχη πρόσδεσης περιβλήματος σε ταν:** Τεφλόν
- **Κρυογενική παγίδα:** Τριχοειδής στήλη, τετηγμένης πυριτίας - PLOT.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η επιλογή τυπικής χρωματογραφικής στήλης, ως κρυογενική παγίδα, είναι συνηθισμένη πρακτική στην αέρια χρωματογραφία, μιας και οι εμπορικά διαθέσιμες στήλες τετηγμένης πυριτίας χαρακτηρίζονται από υψηλότερη αδράνεια και θερμοανθεκτικότητα. Παρ' όλα αυτά η σημαντικότερη διαφοροποίηση των χρωματογραφικών στηλών είναι η στατική φάση που φέρουν, γεγονός που τις κάνει εφαρμόσιμες σε διαφορετικές εφαρμογές. Ένα μέρος του σκεπτικού της επιλογής της στατικής φάσης εμφανίζεται στο κεφάλαιο 7 της διατριβής, με τις δοκιμές απόδοσης της ψυχρής παγίδας και συνεπώς στο σημείο αυτό του κειμένου εμφανίζονται συνοπτικές πληροφορίες. Αναλυτικότερα αν και δοκιμάστηκαν στήλες χωρίς στατική φάση ή πολυ-διμέθυλοσιλοξάνης τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά, σε ότι αφορά την ικανότητα παγίδευσης ουσιών, ειδικά γι' αυτές με χαμηλό σημείο ζέσεως. Η τελική επιλογή ήταν αυτή των στηλών PLOT (Porous Layer Open Tubular), των οποίων οι τυπικές εφαρμογές είναι ο διαχωρισμός αερίων. Πρόκειται για χρωματογραφικές στήλες που ως στατική φάση έχουν προσροφητικό στερεό και όχι υγρό. Οι Borgerding et al. δοκίμασαν κρυογενική παγίδευση με διάφορες στήλες και στατικές φάσεις και τα βέλτιστα αποτελέσματα παγίδευσης ακόμα και για ουσίες με 1 ή 2 άτομα άνθρακα λαμβάνονταν με στήλη PLOT [91]. Ανάλογα

αποτελέσματα, για την απόδοση της παγίδας, παράχθηκαν και στις δοκιμές του συστήματος θερμικής εκρόφησης.

Από εκεί και πέρα, το προκλητικότερο κομμάτι του σχεδιασμού της ψυχρής παγίδας ήταν η διαστασιολόγησή της. Οι προδιαγραφές που τέθηκαν για τις διαστάσεις της παγίδας ήταν δύο: Πρώτον θα πρέπει να παρουσιάζει όσο το δυνατόν μικρότερη αντίσταση στη ροή του He που τη διαπερνά, μετρούμενη μάλιστα σε ακραίες συνθήκες ροής και θερμοκρασίας, δηλαδή  $50 \text{ mL min}^{-1}$  και  $350^\circ\text{C}$  αντίστοιχα. Πρόκειται για τη θερμοκρασία απομάκρυνσης των ουσιών προς τον αέριο χρωματογράφο, μετά τη ψυχρή παγίδευση. Επιπροσθέτως, η παραπάνω ροή θεωρήθηκε το πιθανό μέγιστο της ροής εκρόφησης των παγίδων δειγματοληψίας. Δεύτερον, οι ουσίες που τη διατρέχουν ζητείται να έχουν όσο το δυνατόν μεγαλύτερο χρόνο παραμονής, με αποτέλεσμα να είναι αποδοτικότερη η εναλλαγή θερμότητας και συνεπώς η ψυχρή παγίδευση. Βέβαια, παρότι ο χρόνος παραμονής ενός μετώπου ρευστού σε ένα σωλήνα, όπως η χρωματογραφική στήλη, αυξάνεται με την αύξηση του μήκους του σωλήνα, το μήκος υπόκειται σε περιορισμούς φυσικούς, είτε λειτουργικούς. Το σύστημα της θερμικής εκρόφησης έχει κατακόρυφο προσανατολισμό και συνεπώς η τριχοειδής στήλη ψυχρής παγίδευσης δεν μπορούσε να ξεπεράσει ένα τυπικό μήκος των 70-80 cm μιας και το άνω μέρος (θερμική εκρόφηση) θα είναι απρόσιτο για το χρήστη, αν υπολογισθεί φυσικά ότι ο όργανο είναι ήδη πάνω σε ένα αέριο χρωματογράφο. Επιπροσθέτως, αύξηση του μήκους θα καταλήξει σε αύξηση της αντίστασης της ροής και συνεπώς στην αυξημένη πτώση πίεσης του φέροντος He.

Οι υπολογισμοί ροών μέσα από τριχοειδείς στήλες εσωτερικής διαμέτρου μικρότερης του 1 mm, προτείνεται να γίνονται στη βιβλιογραφία από την εξίσωση Poiseuille, η οποία έχει τη μορφή:

$$F = \left( \frac{60\pi r^4}{16nL} \right) \left( \frac{p_i^2 - p_o^2}{p_o} \right) \frac{p_o T_{ref}}{p_{ref} T} \quad (6.1)$$

όπου:  $F$ , η ροή εξόδου στήλης μετρούμενη σε θερμοκρασία  $T_{ref}$  και πίεση  $P_{ref}$

$r$ , η διάμετρος της στήλης, cm

$L$ , το μήκος της στήλης, cm

$p_i$ , η πίεση εισόδου, dynes  $\text{cm}^{-2}$

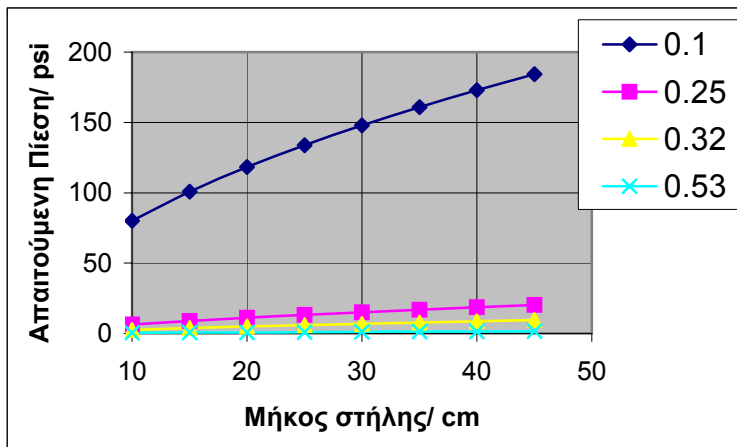
$p_o$ , η πίεση εξόδου, dynes  $\text{cm}^{-2}$

$p_{ref}$ , πίεση αναφοράς – τυπικά 1 atm

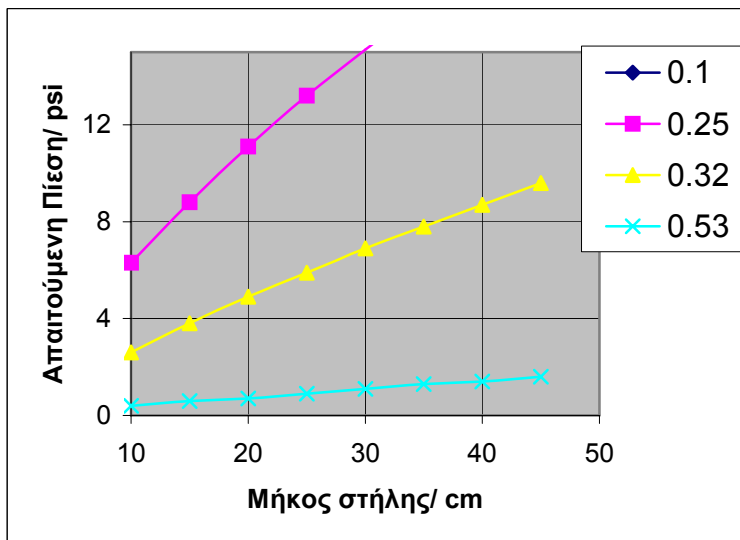
$T$ , η θερμοκρασία της στήλης, K

$T_{ref}$ , θερμοκρασία αναφοράς – τυπικά 25°C (298 K)

$n$ , το ιξώδες του φέροντος, poise.



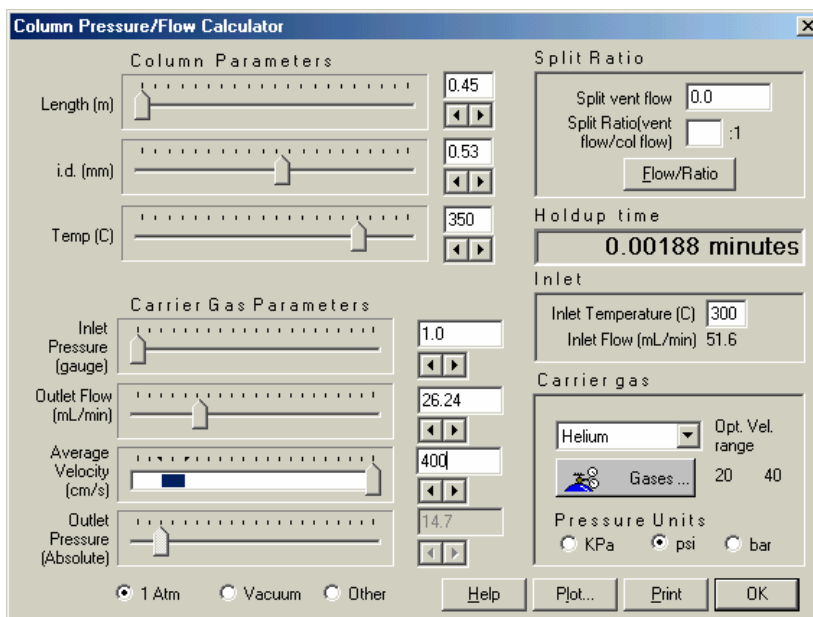
Διάγραμμα 6.1: Απαιτούμενη πίεση σε συνάρτηση με το μήκος στήλης για τις εμπορικά διαθέσιμες διαμέτρους.



Διάγραμμα 6.2: Εμφάνιση περιοχής διαγράμματος 6.1. για πίεση χαμηλότερη των 16 psi.

Τα διαγράμματα 6.1 και 6.2 έχουν παραχθεί από την επίλυση της εξίσωσης Poiseuille με τη βοήθεια του λογισμικού “HP Column Pressure/Flow Calculator” που παρέχει η εταιρεία Agilent και μια χαρακτηριστική οθόνη φαίνεται στην εικόνα 6.3. Ζητούμενο της επίλυσης είναι να βρεθεί η πίεση που ζητείται για ένα φέρον αέριο ροής 50 mL min<sup>-1</sup> ώστε να διαπεράσει διάφορα μήκη τριχοειδών στηλών διαφορετικών εσωτερικών διαμέτρων, σε θερμοκρασία 350°C. Λόγω του γεγονότος ότι η πίεση εξόδου έχει οριστεί η ατμοσφαιρική, η πίεση εισόδου που υπολογίζεται από το λογισμικό είναι η ζητούμενη πτώση πίεσης του φέροντος He, ώστε να διαπεράσει τη

στήλη αυτή. Σε ότι αφορά την εσωτερική διατομή της στήλης, η μελέτη περιορίστηκε στις εμπορικά διαθέσιμες διαμέτρους, δηλαδή: 0,1, 0,25, 0,32 και 0,53 mm.



Εικόνα 6.3: Χαρακτηριστική εικόνα λογισμικού “HP Column Pressure/Flow Calculator”

Τα αποτελέσματα των δύο διαγραμμάτων, από τα οποία το δεύτερο είναι μεγέθυνση της περιοχής πίεσης 0-15 psi του πρώτου, δείχνουν ότι θα πρέπει να αποκλεισθεί η χρήση στηλών 0,1 ή 0,25 mm. Η πτώση πίεσης για μήκη στήλης περίπου 30 cm, είναι πάνω από 150 και 15 psi, αντίστοιχα, δηλαδή τιμές πάνω 10 ή 1 atm. Ως αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο η μικρότερη πτώση πίεσης να εμφανίζεται για τις στήλες των 0,53 mm και μάλιστα αυτή φτάνει σε επίπεδα των 2 psi ακόμη και στο όριο της ροής κοντά στα 50 mL min<sup>-1</sup>. Επιπροσθέτως, η αύξηση της εσωτερικής διαμέτρου του σωλήνα έχει το πλεονέκτημα της μείωσης γραμμικής ταχύτητας για τη διαβίβαση της ροής αυτής και συνεπώς την επιμήκυνση του χρόνου παραμονής ενός μετώπου ηλίου μέσα στη ψυχρή παγίδα.

Σε ότι αφορά το μήκος του τριχοειδούς της ψυχρής παγίδας, θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο, ώστε να επιτρέπει την πλήρη ψύξη του φέροντος ηλίου στη θερμοκρασία που επικρατεί μέσα στην παγίδα. Θεωρητικά, αν υπάρχει αρκετή παροχή υγρού αζώτου η θερμοκρασία που θα επικρατεί είναι αυτή των -197°C. Από την ανασκόπηση των βιβλιογραφικών δεδομένων, τα μήκη αυτά δεν ξεπερνούν τα 5 με 10 cm, είτε πρόκειται για ιδιοκατασκευές είτε πρόκειται για κρυογενικές παγιδεύσεις σε τυπικούς χρωματογραφικούς εισαγωγείς όπως ο on-column. Βέβαια στα

χρωματογραφικά συστήματα υπάρχει μια σημαντική διαφοροποίηση στο ότι από τη στήλη που βρίσκεται στη χαμηλή θερμοκρασία διέρχεται μόνο ροή όσο η αναλυτική ροή που συνήθως δεν ξεπερνά τα  $10 \text{ mL min}^{-1}$ , ενώ στη περίπτωση του συστήματος της θερμικής εκρόφησης περνά η ροή εκρόφησης που μπορεί να φτάσει και στο όριο των  $50 \text{ mL min}^{-1}$ . Πάντως αποφεύχθηκε η χρήση ενός απλού πολλαπλασιαστή της αναλογίας των ροών που περιγράφηκε παραπάνω π.χ. 5, κυρίως γιατί παράγει αποτελέσματα μήκους της τάξης των  $50 \text{ cm}$ , αλλά και διότι η χονδροειδής αυτή εκτίμηση είχε πολύ μεγάλη πιθανότητα υπερεκτίμησης του απαιτούμενου μήκους.

Ο υπολογισμός του συνολικού ισοζυγίου ενέργειας της διεργασίας καταλήγει στην αρχική υπόθεση ότι σχεδόν το σύνολο της παροχής του υγρού αζώτου δεν απαιτείται για την ψύξη του εξερχόμενου ηλίου από το τμήμα της θερμικής εκρόφησης, αλλά για τη διατήρηση όλου του block της ψυχρής παγίδας στη χαμηλή λειτουργική της θερμοκρασία. Αν υποθεθεί ότι μια παροχή  $50 \text{ mL min}^{-1}$  ηλίου σε θερμοκρασία  $350^\circ\text{C}$ , εισέρχεται στη ψυχρή παγίδα και εξέρχεται στη θερμοκρασία των  $-150^\circ\text{C}$ , η συνολικά μεταβιβαζόμενη ροή θερμότητας θα είναι:

$$\dot{Q} = \dot{n} C_p \Delta T \quad (6.2)$$

όπου:  $C_p$ , η θερμική χωρητικότητα του ηλίου ίση με  $4,97 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  [83]

$\dot{n}$ , η μοριακή παροχή του He, που αν εφαρμοσθεί η καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων η ροή των  $50 \text{ mL min}^{-1}$  ισούται με περίπου  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$ .

Από την εξίσωση 6.2 προκύπτει  $\dot{Q} = 4,97 \text{ cal min}^{-1}$ . Η μεταβιβαζόμενη θερμότητα απορροφάται από την εξάτμιση του υγρού αζώτου που φτάνει στην εξωτερική πλευρά της ψυχρής παγίδας, φαινόμενο που φέρει ενθαλπία εξάτμισης  $\Delta H_v = 1336 \text{ cal mol}^{-1}$  [83]. Επίσης βρέθηκε από βιβλιογραφικά δεδομένα [92] συσχέτιση για τον όγκο στο σημείο ζέσεως ρευστών σε συνάρτηση με τον κρίσιμο όγκο:

$$V_b = V_c^{1,048} \quad (6.3)$$

Για το άζωτο  $V_c = 89,8 \text{ mL mol}^{-1}$  και συνεπώς  $V_b = 31,8 \text{ mL mol}^{-1}$ . Από τα παραπάνω εύκολα εξάγεται το ότι απαιτείται ογκομετρική παροχή υγρού αζώτου:

$$\dot{Q}_{LN} = \frac{\dot{Q}}{\Delta H_v} V_b \quad (6.4) \quad \text{ή} \quad \dot{Q}_{LN} = 0,12 \text{ mL min}^{-1}.$$



Επίσης αν υπολογισθεί ότι το υγρό άζωτο απαιτείται για χρονικό διάστημα της τάξης των 15 με 20 min, όσο δηλαδή είναι η διάρκεια της προθέρμανσης του Thermal Desorption Block συν αυτή της ίδιας της θερμικής εκρόφησης ο συνολικά απαιτούμενος όγκος του υγρού αζώτου δεν ξεπερνά τα 3 mL. Από τις αναλύσεις που εκτελέστηκαν στα στάδια των δοκιμών αλλά και του project του εκπνεόμενου αέρα, η κατανάλωση υγρού αζώτου και ειδικά στην εκκίνηση της εργαστηριακής μέρας, που οι σωληνώσεις ήταν «ζεστές», ήταν πάνω από 3 με 4 L. Από τον παραπάνω υπολογισμό μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι στο χώρο της ψυχρής παγίδας δεν υπάρχει σημαντική διακύμανση της θερμοκρασίας κατά μήκος της, λόγω της εισόδου του θερμού ηλίου, εξ' αιτίας της μικρής του θερμικής μάζας. Πρακτικά οποιαδήποτε θέρμανσή της αναπληρώνεται αμέσως από πρόσθετη εξάτμιση, έστω και μικρής ποσότητας υγρού αζώτου.

Το παραπάνω συμπέρασμα για την κατανάλωση του υγρού αζώτου και της θερμοκρασίας της ψυχρής παγίδας, οδήγησε στη μοντελοποίηση της συμπεριφοράς της ως προς το φαινόμενο της μεταφοράς θερμότητας, στην επίλυση ενός προβλήματος εναλλάκτη θερμότητας με σταθερή θερμοκρασία τοιχώματος. Αν υπολογισθεί ο αριθμός Reynolds για τη ροή ηλίου των 50 mL min<sup>-1</sup> σε μια μέση θερμοκρασία των 150°C, από την εξίσωση:

$$N_{Re} = \frac{DV\rho}{\mu} \quad (6.5)$$

όπου:  $D$ , η διάμετρος της ψυχρής παγίδας ίση με  $0,53 \cdot 10^{-3}$  m

$V$ , η ταχύτητα του ρευστού, τυπικά περίπου  $1,5 \text{ m s}^{-1}$

$\rho$ , η πυκνότητα του ηλίου που υπολογίζεται από το νόμο των τελείων αερίων ως  $0,346 \text{ kg m}^{-3}$

και  $\mu$ , το ιξώδες του He στα 400 K ίσο με  $0,243 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$  [83, σελ. 3-247], είναι  $N_{Re} = 11$  άρα υπάρχουν συνθήκες στρωτής ροής. Για σταθερή θερμοκρασία τοιχώματος και πλήρως ανεπτυγμένη ροή [93], ισχύει ότι  $N_{Nu} = 3.66$ . Συνεπώς μπορεί να υπολογισθεί ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας από την εξίσωση:

$$N_{Nu} = \frac{hD}{k} \quad (6.6)$$

όπου:  $D$ , η διάμετρος της ψυχρής παγίδας ίση με  $0,53 \cdot 10^{-3}$  m

$h$ , ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας σε  $\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

και  $k$ , η θερμική αγωγιμότητα του He, ίση με  $0,18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  στα 400 K από [83, σελ. 3-247]. Από την εξίσωση 6.6 υπολογίζεται το  $h = 1243 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ .

Από το ισοζύγιο ενέργειας [93], προκύπτει η θερμοκρασία εξόδου του He για διάφορα μήκη της ψυχρής παγίδας, με βάση τον όρο της διαθέσιμης επιφάνειας  $S$ .

$$T_{out} - T_{in} = (T_w - T_{in}) \left(1 - e^{-\frac{hS}{n C_p}}\right) \quad (6.7).$$

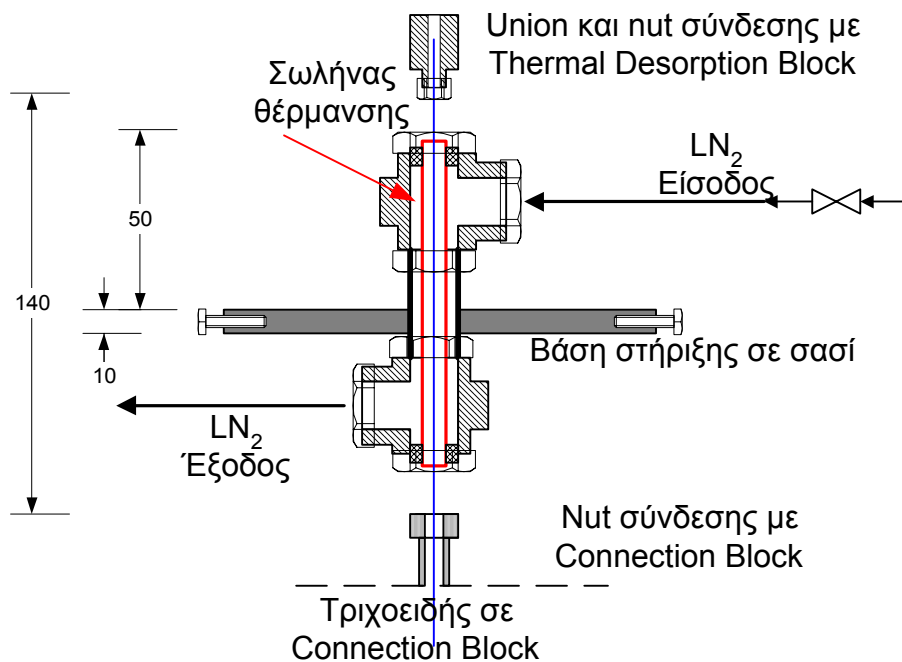
Η εξίσωση 6.7 ισχύει στη περίπτωση που η υδραυλική ροή είναι ήδη ανεπτυγμένη μέσα στο σωλήνα, που είναι στη προκειμένη περίπτωση η τριχοειδής στήλη. Αυτό μπορεί να υποθεθεί μιας και πριν από την είσοδο του ηλίου μέσα στη ψυχρή παγίδα, υπάρχει ένα μικρό μήκος της τάξης των 25 mm μεταξύ του *union* του Thermal Desorption Block, το οποίο δεν ψύχεται από το υγρό άζωτο. Το εντυπωσιακό αλλά όχι παράδοξο του μοντέλου μεταφοράς θερμότητας που περιγράφεται από την εξίσωση 6.7, ήταν ότι η εξίσωση της θερμοκρασίας του ηλίου με αυτή του τοιχώματος (τυπικά  $-150^\circ\text{C}$ ) επιτυγχάνεται στα πρώτα mm της ψυχρής παγίδας, δηλαδή  $< 3$  mm. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μεγάλη επιφάνεια ανά μήκος σωλήνα, μιας και πρόκειται για μια τριχοειδή με εσωτερική διάμετρο 0,53 mm και γι' αυτό το λόγο υπολογίζεται συντελεστής μεταφοράς θερμότητας  $h$  που είναι  $1243 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ . Επίσης, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω η ογκομετρική παροχή του ηλίου, άρα και η θερμική μάζα του ρευστού που διέρχεται από την παγίδα είναι αρκετά μικρή, ώστε αυτό εύκολα αποκτά τη θερμοκρασία του τοιχώματος. Σε περίπτωση που η ροή του ηλίου ήταν δεκαπλάσια από αυτή που χρησιμοποιείται στο σύστημα θερμικής εκρόφησης, τότε το απαιτούμενο μήκος της ψυχρής παγίδας θα πρέπει να ήταν περίπου στα 4 cm.

Σε ότι αφορά τον ίδιο το σχεδιασμό και την απόφαση για το μήκος της τριχοειδούς της ψυχρής παγίδας που βρίσκεται σε περιβάλλον υγρού αζώτου και λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι οι παραπάνω υπολογισμοί δεν είναι παρά ένα προϊόν ενός μοντέλου με αρκετές παραδοχές, κρίθηκε ότι αν αυτό ήταν αρκετό αυτό των 10 cm, δηλαδή με συντελεστή ασφαλείας σε σύγκριση με το μοντέλο πάνω από 30.

Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί ότι το σύνολο του μήκους της στήλης κρυοπαγίδευσης ήταν 22 cm, αν υπολογισθεί το μήκος από το block θερμικής εκρόφησης ως τα *tau* της διαβίβασης του υγρού αζώτου, αλλά και το μήκος μετά το block κρυοπαγίδευσης μέχρι το connection block και μέσα σε αυτό, ώστε να φτάσει σε απόσταση 1 mm από την αναλυτική στήλη.

#### 6.4.Δ. Μηχανολογικά σχέδια

Αναλυτικό μηχανολογικό σχέδιο της ψυχρής παγίδας φαίνεται στην εικόνα 6.4. Τα δύο *ταυ* ανοξείδωτου χάλυβα τυποποίησης Swagelock 1/4" συνδέονται μεταξύ τους με ένα μικρό κομμάτι σωλήνα ανοξείδωτου χάλυβα εξωτερικής διαμέτρου 1/4", μήκους 15 mm. Το ελεύθερο άκρο του πάνω *ταυ* χρησιμοποιείται για τη σύνδεση της γραμμής του υγρού αζώτου, ενώ από την έξοδο του κάτω *ταυ* εξέρχεται ο ατμός του εξατμιζόμενου κρυογενικού ρευστού.



Εικόνα 6.4: Μηχανολογικό σχέδιο ψυχρής παγίδας

Για τη σύνδεση όλου του block στο σασί του συστήματος χρησιμοποιείται μια λεπτή πλάκα αλουμινίου η οποία φέρει μια οπή ώστε να μπορεί να περάσει ο σωλήνας ανοξείδωτου χάλυβα που συνδέει τα δύο *ταυ*. Η λεπτή αυτή πλάκα στηρίζεται στο φορέα του συστήματος με δύο μόνιμες βίδες. Ο θερμαντικός μανδύας της τριχοειδούς της ψυχρής παγίδευσης, διατρέχει όλο το μήκος των 2 *ταυ* και στηρίζεται στο ανώτερο και κατώτερο μέρος του συστήματός τους, με «βουλώματα» από τεφλόν, για την ελαχιστοποίηση των διαρροών προς το περιβάλλον. Τα στελέχη αυτά από το μη αγωγίμο υλικό κρατιούνται από τα *ferrule* και τα *nut* που φέρουν τα *ταυ* της κρυοπαγίδας.

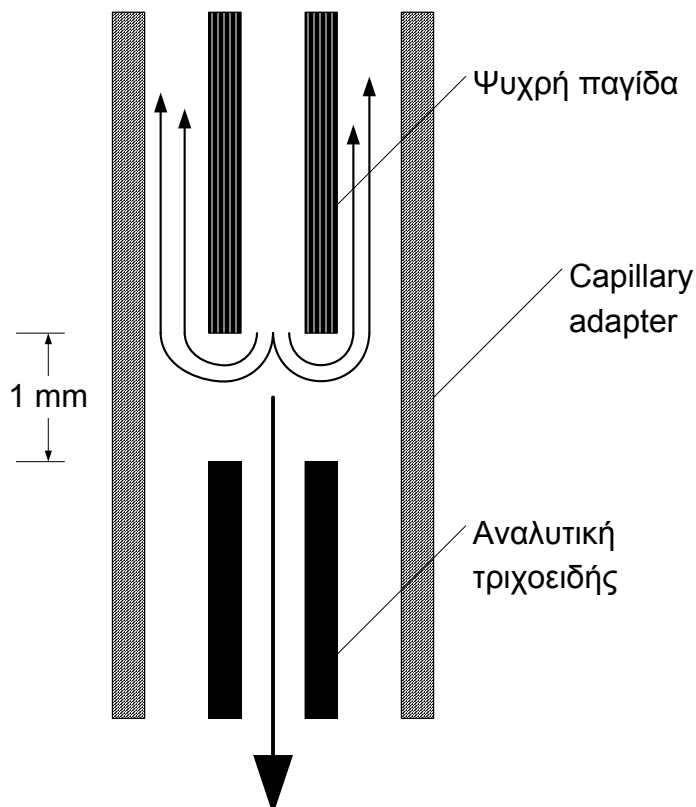
## 6.5. Σχεδιασμός του τμήματος της σύνδεσης με αέριο

### χρωματογράφο (Connection Block)

Το τρίτο και τελευταίο μέρος του συστήματος θερμικής εκρόφησης σχεδιάστηκε να εκτελεί την αξιόπιστη μεταφορά των ουσιών που εξέρχονται από τη ψυχρή παγίδα προς τον αέριο χρωματογράφο και την αναλυτική τριχοειδή στήλη του. Είναι απαραίτητο να είναι ένα θερμοστατούμενο στέλεχος για να αποφεύγονται οι συμπυκνώσεις των ουσιών-στόχων της ανάλυσης. Οι διαστάσεις του πρακτικά καθορίζονται από το πλάτος του φέροντος πλαισίου του συστήματος θερμικής εκρόφησης και από το ύψος της μόνωσης του φούρνου στο άνω μέρος του αέριου χρωματογράφου. Πρακτικά το ύψος του block επιλέχθηκε να είναι τόσο όσο το κατώτατο άκρο του να βρίσκεται μέσα στο χρωματογραφικό φούρνο και ειδικότερα στο πάνω μέρος του, ώστε ο χρήστης να μπορεί να συνδέσει τη χρωματογραφική στήλη με ένα τυπικό *nut* στήλης. Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί ότι το connection block αποτελεί τη βάση του συστήματος στο πάνω μέρος του GC και συνεπώς για καθαρά θέματα ευστάθειας επιλέχθηκε, τουλάχιστον στο πάνω μέρος του, να έχει όλο του εμβαδόν βάσης από το φέρον πλαίσιο (σασί) δηλαδή 60x60mm. Για τα υπόλοιπα μέρη που εκτείνονται μέσα στη μόνωση του πάνω μέρους του GC, επιλέχθηκε η κυλινδρική γεωμετρία για την επίτευξη της ομοιόμορφης θέρμανσης του block. Το υλικό κατασκευής παρέμεινε το αλουμίνιο, όπως και το Thermal Desorption Block, λόγω της ευκολίας επεξεργασίας αλλά και των θερμικών του ιδιοτήτων, όμως τέθηκε προβληματισμός για τις καταλυτικές του ιδιότητες μιας και οι ουσίες που απομακρύνονται από τη ψυχρή παγίδα θα έρθουν σε επαφή με το υλικό κατασκευής του.

Ανεξάρτητα από τον προβληματισμό για τις ιδιότητες του αλουμινίου, το ζητούμενο λύθηκε με την πρόσδεση στο σώμα του connection block, των 2 τριχοειδών στηλών. Η πρώτη στήλη είναι η ψυχρή παγίδα της οποίας το κάτω άκρο συνδέεται στο πάνω μέρος του connection block. Αντίστροφα η κεφαλή της αναλυτικής χρωματογραφικής στήλης συνδέεται στο κάτω μέρος του block. Πάντα διατηρώντας πιστά τη προδιαγραφή για κατασκευή του οργάνου από απλά χρωματογραφικά υλικά, χρησιμοποιήθηκαν δύο τεμάχια ενός εξαρτήματος που χρησιμοποιείται από την Agilent για την πρόσδεση τριχοειδών στηλών σε ανιχνευτές που δέχονται μεταλλικές ή

γυάλινες στήλες τύπου packed. Πρόκειται για ένα σωλήνα παθητικοποιημένου ανοξειδωτού χάλυβα τυποποίησης 1/4" που φέρει στο ένα άκρο κατάλληλη κωνική υποδοχή για *capillary nut*. Η αγγλική ορολογία γι' αυτό το εξάρτημα είναι: "Capillary adapter for packed FID/TCD detectors". Ουσιαστικά τοποθετήθηκαν τα δύο αυτά τεμάχια πρεσσοαριστά, μέσα σε κατάλληλη κατακόρυφη τρύπα, στο σώμα του αλουμινίου και με αντίθετες κατευθύνσεις, ώστε τα ελεύθερα άκρα του 1/4" να ακουμπούν μεταξύ τους, μέσα στο block.



Εικόνα 6.5: Εγκατάσταση στηλών σε connection block

Η ολοκλήρωση του σχεδιασμού του τμήματος της σύνδεσης με το GC, επιτεύχθηκε με την δυνατότητα που έχει η κατασκευή να διαχωρίζει το δείγμα πριν την εισαγωγή του στην αναλυτική στήλη, προδιαγραφή που αναφέρθηκε στη παράγραφο 6.2.A (Βασικές Προδιαγραφές). Πρακτικά ζητήθηκε η διάνοιξη άλλης μιας εξόδου σε αυτό το block που θα απομακρύνει την περίσσεια του φέροντος και συνεπώς του δείγματος, πάντα με την προϋπόθεση ότι το ζητά ο χρήστης του οργάνου. Γι' αυτό το λόγο ανοίχθηκε μια οριζόντια τρύπα στο άνω τετραγωνικό μέρος του block προς την δεξιά πλευρά. Μιας και πρόκειται για απορριπτόμενο δείγμα δεν λήφθηκε καμία προδιαγραφή αδράνειας και η έξοδος αυτή ήταν σε περιβάλλον αλουμινίου. Στην τρύπα στο δεξί μέρος του block τοποθετήθηκε βιδωτός σύνδεσμος για προσαρμογή

πλαστικού σωλήνα που κατευθύνεται προς το πνευματικό μέρος του συστήματος (βλ. § 6.5.B). Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί η κατασκευαστική ατέλεια ότι η τρύπα για το splitter έγινε και στο ήδη τοποθετημένο άνω capillary adapter, που είναι βέβαιο ότι άφησε αρκετά ρινίσματα μέσα στο σύστημα, ενισχύοντας το αρχικό background «χημικού θορύβου» του οργάνου και μειώνοντας τη χημική αδράνεια του block.

Τέλος, η εγκατάσταση στηλών στο μέρος σύνδεσης του οργάνου θερμικής εκρόφησης έχει όπως στην εικόνα 6.5, που φαίνεται η περίπτωση που ζητείται διαχωρισμός δείγματος πριν από τη χρωματογραφική στήλη. Σύμφωνα με όσα έχουν ήδη αναφερθεί στη παράγραφο 6.4.Γ. το μήκος της κρυογενικής παγίδας επιλέχθηκε να είναι 25 cm και το κάτω άκρο της φτάνει ως το εσωτερικό του connection block. Από την πλευρά του χρήστη, για να συνδέσει την αναλυτική χρωματογραφική στήλη, δεν έχει παρά να την εισάγει μέσα στο connection block τόσο ώστε να «βρει» την ψυχρή παγίδα και να την απομακρύνει 1 mm. Όταν είναι ενεργοποιημένο το sample splitting, στο κάτω άκρο της ψυχρής παγίδας φτάνει μια ροή τυπικά  $30 \text{ mL min}^{-1}$ . Από αυτή εισέρχεται στην αναλυτική στήλη ροή που καθορίζεται από το μήκος της, την εσωτερική διάμετρο και την πίεση λειτουργίας του οργάνου. Η υπόλοιπη ροή περνά εξωτερικά της ψυχρής παγίδας προς τα πάνω, δηλαδή την έξοδο του split και απορρίπτεται στο περιβάλλον. Στη περίπτωση που δεν ζητείται sample splitting, η βαλβίδα εξόδου είναι κλειστή (βλ. § 6.5.B), και η μοναδική επιτρεπόμενη ροή του οργάνου είναι αυτή της αναλυτικής στήλης. Οι ουσίες μεταφέρονται ποσοτικά από τη ψυχρή παγίδα προς το GC, με τη διαφοροποίηση του μικρότερου ρυθμού, λόγω της μειωμένης ροής He. Είναι χαρακτηριστικές οι τυπικές ροές χρωματογραφικών συστημάτων συνδυασμένων με φασματόμετρα μάζας:  $0,5 - 2 \text{ mL min}^{-1}$ .

### 6.5.A. Επιλογή υλικών

- **Υλικό connection block:** Αλουμίνιο
- **Capillary adapters:** Ανοξείδωτος χάλυβας
- **Προσαρμογές σωλήνα σε έξοδο split:** Ανοξείδωτος χάλυβας.

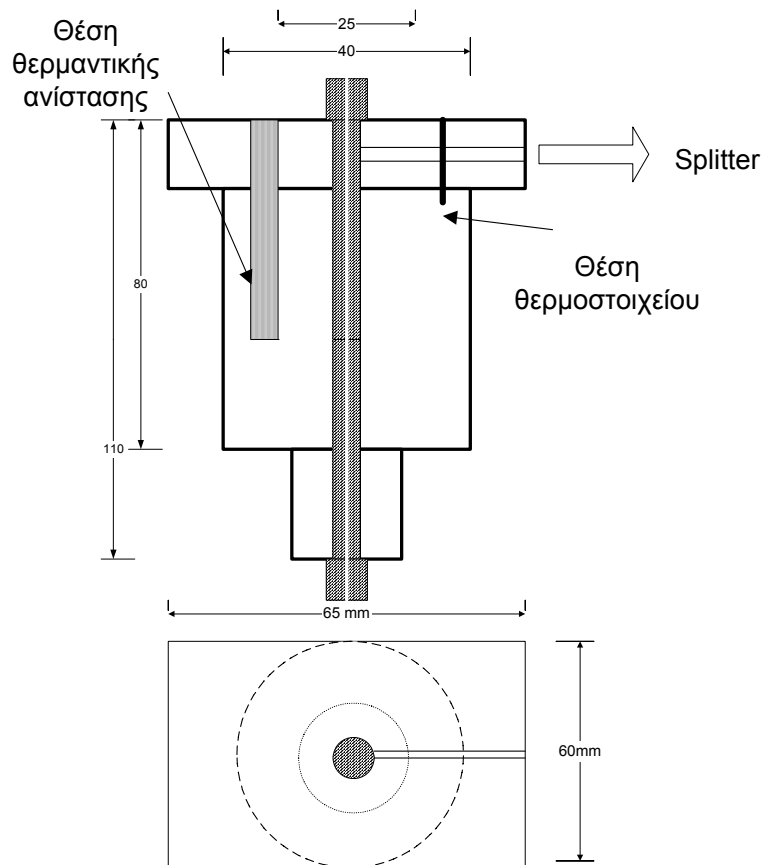
### 6.5.B. Σχεδιασμός πνευματικών

Οι πνευματικοί ρυθμιστές του connection block, συνδυαζόμενοι με αυτούς του thermal desorption block, έχουν συμπληρωματική λειτουργία και μπορούν να ελέγξουν

συνδυασμένα τις ροές του συστήματος θερμικής εκρόφησης. Στο πάνω μέρος του ρυθμίζεται η πίεση που ζητείται να φέρει το He, ενώ στην έξοδο του connection block ρυθμίζεται η ροή του φέροντος αυτού αερίου. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το σύστημα ρύθμισης πίεσης-ροής έχει πρακτικά «αντιγραφεί» από τους χρωματογραφικούς εισαγωγείς. Επιπροσθέτως, μετά τον προσαρμογέα στην έξοδο του splitter και το ρυθμιστή ροής τοποθετήθηκε ηλεκτροβαλβίδα ON/OFF για την ενεργοποίηση και απενεργοποίηση του συστήματος διαχωρισμού δείγματος. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα σχέδιο ρυθμίσεων ροών που αντιπροσωπεύει αυτές ενός εισαγωγέα split/ splitless. Τέλος σημειώνεται ότι το ολοκληρωμένο σύστημα ρύθμισης πνευματικών φαίνεται στη παράγραφο 6.6, μαζί με τα υπόλοιπα συνολικά σχέδια.

### 6.5.Γ. Μηχανολογικά σχέδια

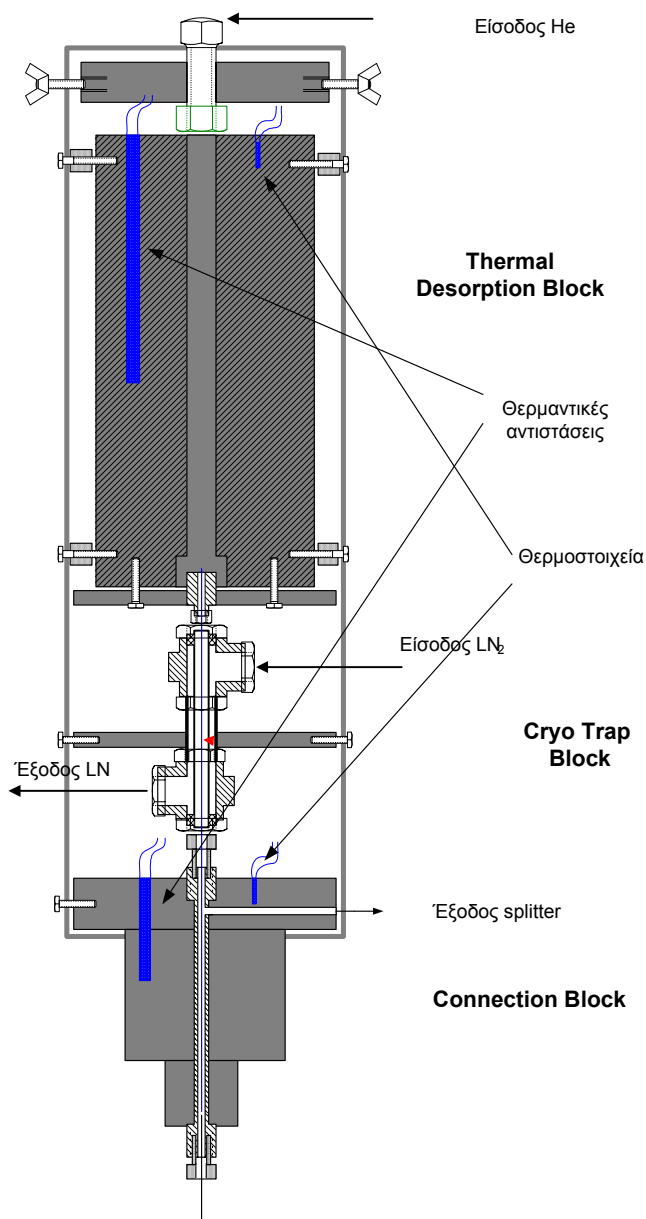
Τα μηχανολογικά σχέδια του μέρους σύνδεσης φαίνονται στην εικόνα 6.6 σε δύο όψεις για καλύτερη παρουσίασή τους, την τυπική κατακόρυφη και μία άνω όψη.



Εικόνα 6.6: Μηχανολογικά σχέδια connection block

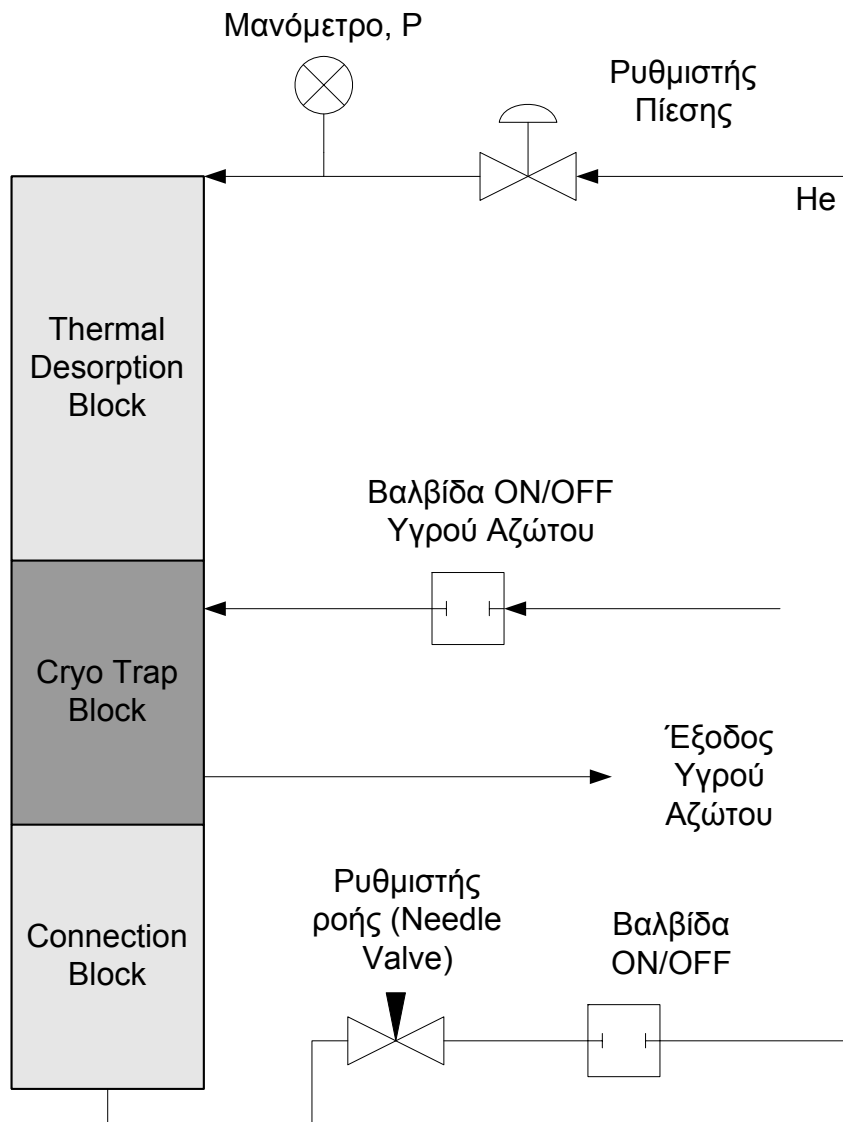
## 6.6. Παρουσίαση ολοκληρωμένων σχεδίων

Στις επόμενες δύο εικόνες φαίνονται τα ολοκληρωμένα σχέδια του συστήματος θερμικής εκρόφησης. Το πρώτο σχέδιο (Εικόνα 6.7) αντιπροσωπεύει το μηχανολογικό σχεδιασμό των εξαρτημάτων, ενώ το δεύτερο (Εικόνα 6.8) παρουσιάζει το σύστημα ως «μαύρο κουτί», αλλά δείχνει αναλυτικά τους πνευματικούς ρυθμιστές. Θα πρέπει να τονιστεί ότι, ειδικά στο πρώτο σχέδιο, δεν δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στη παρουσίαση των διαστάσεων των εξαρτημάτων μιας και αυτή έχει γίνει στις προηγούμενες παραγράφους και τις εικόνες τους.



Εικόνα 6.7: Ολοκληρωμένο μηχανολογικό σχέδιο.





Εικόνα 6.8: Ολοκληρωμένο σχέδιο πνευματικών

Σχολιάζοντας το σύστημα ρύθμισης των πνευματικών η προσέγγιση τους που επιλέχθηκε είναι η «χειροκίνητη» ρύθμιση από το χρήστη, στη κορυφή με τον ρυθμιστή πίεσης και στη βάση με το needle valve του ρυθμιστή ροής. Σε ότι αφορά τη ρύθμιση πίεσης, αυτή επιλέγεται στην επιθυμητή τιμή που εμφανίζεται στο μανόμετρο, ενώ για τη ρύθμιση ροής ο χρήστης θα πρέπει να προσαρμόσει ροόμετρο στην τελική έξοδο του splitter, μετρώντας τη ροή που επιλέγεται από το needle valve. Η ηλεκτρονική – αυτόματη ρύθμιση των πνευματικών περιορίστηκε στις βαλβίδες ON/OFF.

## 6.7. Ηλεκτρονικά – αυτόματη ρύθμιση – λογισμικό

### λειτουργίας

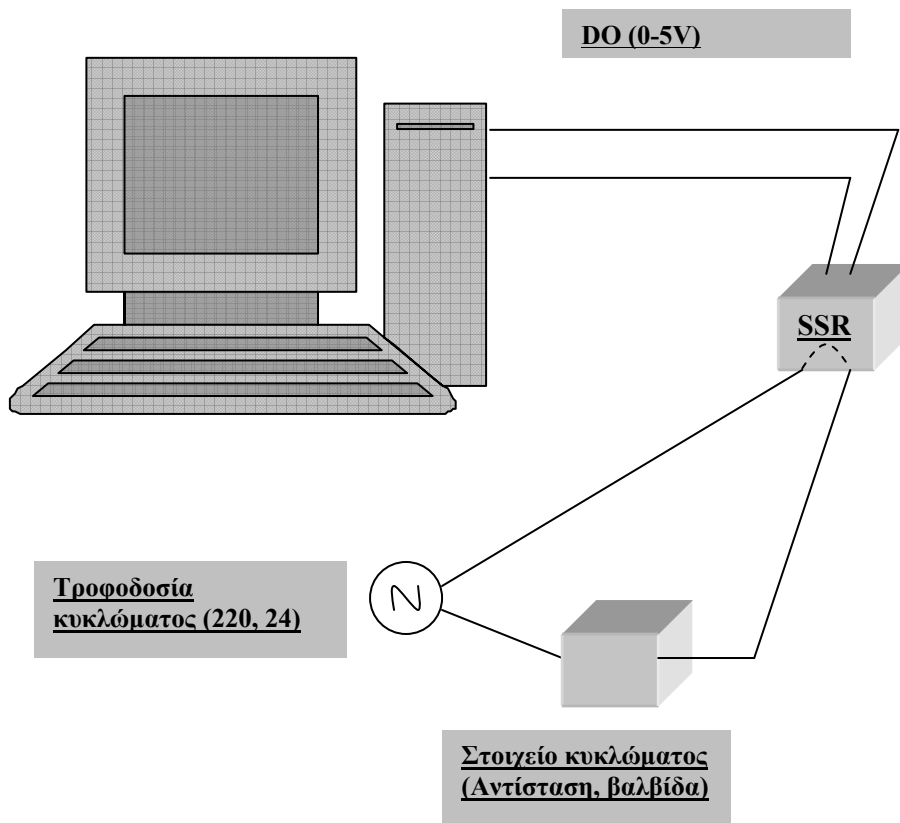
#### 6.7.A. Ηλεκτρονικά

Ο σχεδιασμός του συστήματος θερμικής εκρόφησης, όπως παρουσιάστηκε από τις προηγούμενες παραγράφους, εμφανίζει λειτουργικές παραμέτρους, οι οποίες ομαδοποιούνται σε εισερχόμενες και εξερχόμενες, από τη πλευρά των ηλεκτρονικών ελέγχου. Αναλυτικότερα, τα ηλεκτρονικά ελέγχου θα πρέπει να ελέγξουν **προς** το όργανο (εξερχόμενη παράμετρος – Output) την ενεργοποίηση και απενεργοποίηση (ON/OFF) της θέρμανσης του Thermal Desorption Block, της θέρμανσης του Connection Block, της θέρμανσης του Cryo Trap Block, της βαλβίδας του υγρού αζώτου και της βαλβίδας του splitter. Είναι γεγονός ότι η προτεινόμενη μέθοδος για τον έλεγχο θερμοστάτησης ενός block δεν είναι η ON/OFF της πηγής θέρμανσης, αλλά κάποιου τύπου PID ρύθμιση με τον έλεγχο του φορτίου θέρμανσης, για ακριβέστερη ρύθμιση θερμοκρασίας και αποφυγή των φαινομένων υπέρβασης της πραγματικής θερμοκρασίας πάνω από τη ρύθμιση (overshoot). Κατ' αρχάς επιλέχθηκε ο ON/OFF τρόπος θερμοστάτησης λόγω της εύκολης πραγματοποίησής της, αλλά επίσης γιατί σαν λειτουργικές παράμετροι οι θερμοκρασίες των block δεν αναμένεται να είναι χρονικά εξαρτώμενες και συνεπώς να ζητείται η απόλυτη σταθερότητα και έλεγχος. Πρακτικά, κατά την εκκίνηση λειτουργίας του οργάνου, ο χρήστης θα έχει έναν χρόνο αναμονής για την προθέρμανση των block, ο οποίος θα επαυξηθεί κατά περίπου 10%, για τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας τους. Στη συνέχεια η θερμοκρασία των block θα διατηρείται σταθερή μέχρι το σταμάτημα λειτουργίας του οργάνου.

Ο ρυθμιστής θα πρέπει να «διαβάζει» από το σύστημα θερμικής εκρόφησης (εισερχόμενη παράμετρος – Input) τη μεταβολή της αντίστασης θερμοστοιχείων τύπου Pt-100, η οποία αντιπροσωπεύει και τη μεταβολή της θερμοκρασίας του ανάλογου block. Εξωτερικός συνεργάτης, κατασκεύασε ένα μικρό κύκλωμα αντιστοίχισης της αντίστασης των θερμοστοιχείων σε μετρούμενο δυναμικό συνεχούς ρεύματος από την κάρτα επικοινωνίας του H/Y με το ρυθμιστή. Κατά το στάδιο των δοκιμών του συστήματος κατασκευάστηκε μια καμπύλη βαθμονόμησης της απόκρισης του κυκλώματος του θερμοστοιχείου (V), σε συνάρτηση με την πραγματική θερμοκρασία

του block. Η πραγματική θερμοκρασία του block μετρήθηκε με ηλεκτρονικό θερμόμετρο και στη συνέχεια αυτή η καμπύλη βαθμονόμησης ενσωματώθηκε στο λογισμικό ελέγχου του οργάνου. Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι το Input στον ελεγκτή και συνεπώς στη κάρτα επικοινωνίας του H/Y, δεν είναι του τύπου ON/OFF όπως τα Outputs, αλλά αναλογικό δηλαδή καταγράφονται μεταβολές της τάσης στην περιοχή 0 – 5 V και γι' αυτό το λόγο θα ονομάζεται Analog Input (AI), ενώ αντίστοιχα τα Output ως Digital Outputs (DO) τα οποία έχουν δύο τιμές: 0 V – OFF και 5 V – ON.

Η ενεργοποίηση των συσκευών του οργάνου θερμικής εκρόφησης με τα DO έγινε με την χρήση ηλεκτρονικών τύπου Solid State Relay (SSR), όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.9. Το SSR παρεμβάλλεται στο κύκλωμα που περιλαμβάνει την τροφοδοσία ηλεκτρικής τάσης του κυκλώματος και του στοιχείου του οργάνου και όταν δέχεται συνεχή τάση 5 V από την κάρτα του H/Y το κλείνει (στοιχείο οργάνου ενεργοποιείται) και όταν το DO είναι στα 0 V, τότε το κύκλωμα ανοίγει και το στοιχείο ελέγχου του οργάνου απενεργοποιείται.



Εικόνα 6.9: Ρύθμιση Outputs με Solid State Relay (SSR)

Η κάρτα επικοινωνίας του H/Y της εταιρείας Advantech παρέχει τον έλεγχο 16 DO και την καταγραφή 8 AI, προδιαγραφές που υπερκάλυψαν κατά πολύ τις ανάγκες

ελέγχου του οργάνου θερμικής εκρόφησης (5 DO και 2 AI). Επίσης, το κουτί των ηλεκτρονικών του ελεγκτή περιλαμβάνει τους κατάλληλους μετασχηματιστές, που τοποθετήθηκαν στα ανάλογα κυκλώματα λειτουργίας για τις συσκευές του οργάνου που ζητούταν τροφοδοσία ρεύματος διαφορετική των 220 V AC. Τα δύο αυτά κυκλώματα είναι αυτό της βαλβίδας του splitter που ενεργοποιείται με 24 V DC και της θέρμανσης της ψυχρής παγίδας των 2,4 V DC. Για το πρώτο κύκλωμα αυτό έγινε με έναν απλό μετασχηματιστή μέσα στο κουτί των ηλεκτρονικών, ενώ για τη θέρμανση της ψυχρής παγίδας απαιτούνταν ο τορροειδής υψηλών ρευμάτων, που τοποθετήθηκε πάνω στο ίδιο το όργανο της θερμικής εκρόφησης. Οι δύο θερμαντικές αντιστάσεις χρησιμοποιούν απευθείας τροφοδοσία 220 V AC, όπως και η βαλβίδα του υγρού αζώτου, λόγω των ειδικών της προδιαγραφών για να αντέξει στην εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία του ρευστού. Βέβαια με τη λειτουργία του οργάνου, παρατηρήθηκε ότι φθάνουν στο όργανο τάσεις ανάλογες με αυτές μιας πρίζας και μάλιστα σε ακροδέκτες που είναι κοντά σε σημεία που χειρίζεται ο χρήστης του οργάνου και τίθενται θέματα ασφαλείας του. Σε μελλοντική βελτίωση του συστήματος θα μπορούσαν να αντικατασταθούν οι αντιστάσεις με τάση λειτουργίας τα 220 V με αυτές των 24 V.

### **6.7.B. Αυτόματη ρύθμιση – λογισμικό**

Η παράγραφος 6.7.A. περιγράφει πως μεταφέρθηκε ο έλεγχος του οργάνου και των λειτουργικών του παραμέτρων στον Η/Υ. Από εκεί και πέρα, κατασκευάστηκε λογισμικό το οποίο επιτελεί τη λειτουργία και την αυτόματη ρύθμιση του συστήματος θερμικής εκρόφησης. Βασική ιδέα του ήταν η δημιουργία μεθόδων από το χρήστη, οι οποίες θα «τρέχουν» αυτόματα, χωρίς την ανάγκη άμεσης επίβλεψης του οργάνου από τον ίδιο. Αποκλειστικά στη πλευρά του λογισμικού, το οποίο αποτελεί και τη μοναδική διασύνδεση του χρήστη με το όργανο, κατασκευάστηκαν 4 φάσεις λειτουργίας του, όπως φαίνονται στον Πίνακα 6.1. Η πρώτη φάση λειτουργίας ενεργοποιείται με το «φόρτωμα» του λογισμικού ελέγχου και ονομάζεται “STAND BY”, δηλαδή γίνεται η προετοιμασία του οργάνου για να μπορεί να εκτελέσει κάποια ανάλυση. Ουσιαστικά αφορά την προθέρμανση των δύο block του οργάνου (πάνω και κάτω) μέχρι τη θερμοκρασία που έχει προεπιλεγεί από την κάθε μέθοδο που φτιάχνει ο χρήστης. Φυσικά, η παγίδα προς ανάλυση θα πρέπει να είναι ήδη τοποθετημένη στο όργανο πριν την ενεργοποίηση της φάσης λειτουργίας “STAND BY”. Ταυτόχρονα η βαλβίδα του splitter είναι ανοικτή, για να περνά μέσα από το σύστημα η απαιτούμενη ροή

εκρόφησης μιας και η παγίδα αρχίζει να θερμαίνεται και να εκροφά τα συστατικά της προς το υπόλοιπο σύστημα. Άρα, θα πρέπει να είναι ανοικτή και η βαλβίδα του υγρού αζώτου, για να κατακρατώνται οι ουσίες στη ψυχρή παγίδα. Αφότου το μέρος θερμικής εκρόφησης και το μέρος διασύνδεσης έχουν φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, ενεργοποιείται το κουμπί ελέγχου του λογισμικού της εκκίνησης της ανάλυσης “Start Purge”.

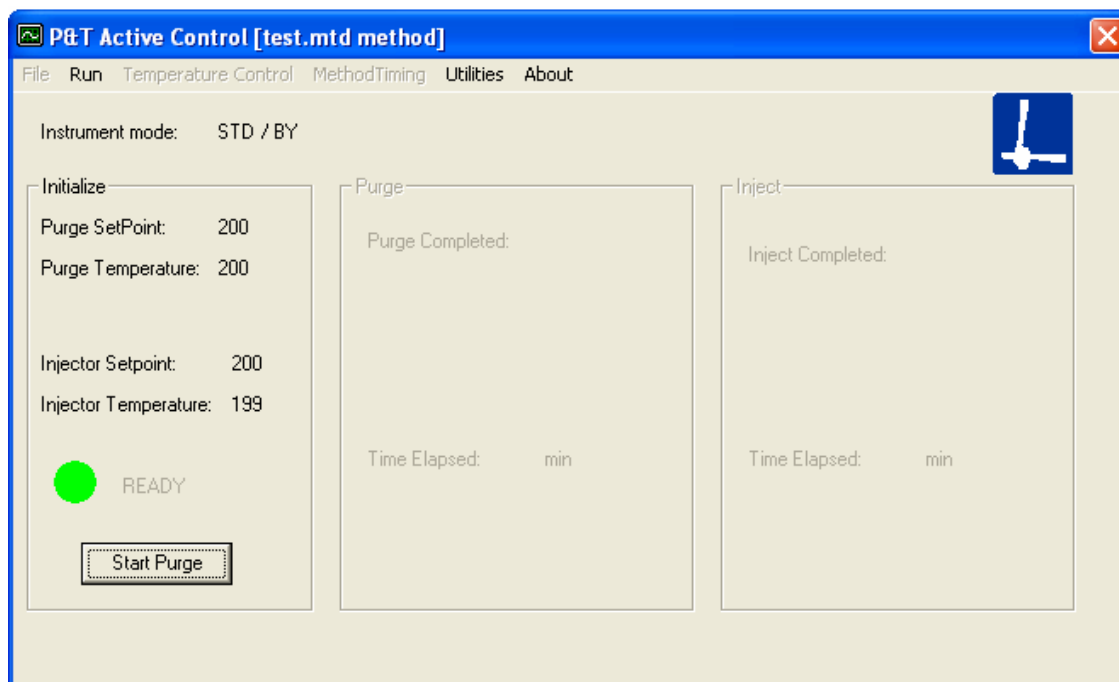
Πίνακας 6.1.: Οι φάσεις λειτουργίας του οργάνου θερμικής εκρόφησης

Λειτουργικά μέρη	Φάσεις Λειτουργίας			
	STAND BY	PURGE	INJECT	IDLE
Θέρμανση άνω block	ON	ON	ON	OFF
Θέρμανση κάτω block	ON	ON	ON	ON
Βαλβίδα splitter	ON	ON	ON ή OFF	ON
Βαλβίδα υγρού αζώτου	ON	ON	OFF	OFF
Θέρμανση ψυχρής παγίδας	OFF	OFF	ON	OFF

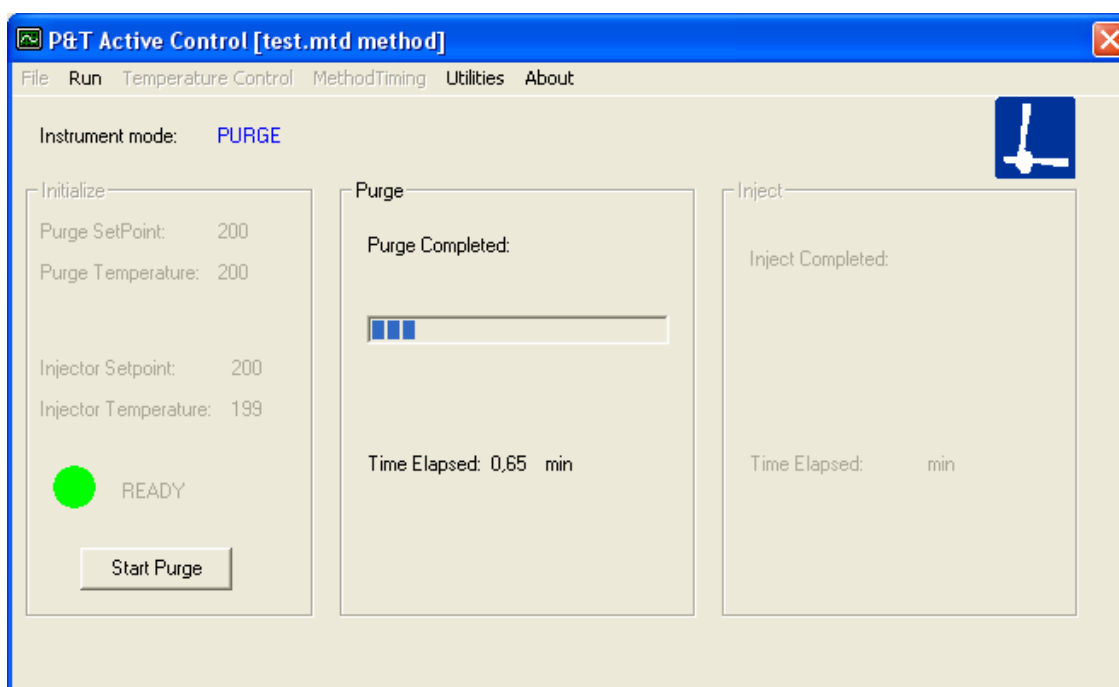
Η εκκίνηση της ανάλυσης δεν αλλάζει τη κατάσταση των λειτουργικών μερών του οργάνου που είναι πανομοιότυπα ανάμεσα στις καταστάσεις “STAND BY” και “Purge”, αλλά το λογισμικό αρχίζει να χρονομετρεί τη διάρκεια εκρόφησης, στην επιθυμητή θερμοκρασία, που είναι και μέρος της μεθόδου του. Στη συνέχεια το λογισμικό περνά στη φάση “INJECT” όπου σταματά η ροή υγρού αζώτου και ενεργοποιείται η θέρμανση της ψυχρής παγίδας. Σε αυτή τη φάση ο χρήστης μπορεί να επιλέξει να κλείσει τη βαλβίδα του splitter ή να την αφήσει ανοικτή εκτελώντας splitless ή split ένεση στο GC. Η διάρκεια της φάσης “INJECT” επίσης είναι παράμετρος της μεθόδου του οργάνου. Η αρχή της φάσης “INJECT” συμπίπτει και με το χρόνο 0 της χρωματογραφικής ανάλυσης, ενώ με το τέλος της το σύστημα περνά στη φάση “IDLE” όπου σταματά η θέρμανση του πάνω block. Αυτό επιλέχθηκε ώστε το Thermal Desorption block να ψύχεται κατά τη διάρκεια της χρωματογραφικής

ανάλυσης, μειώνοντας το χρόνο μέχρι να τοποθετηθεί ο επόμενος σωλήνας για ανάλυση.

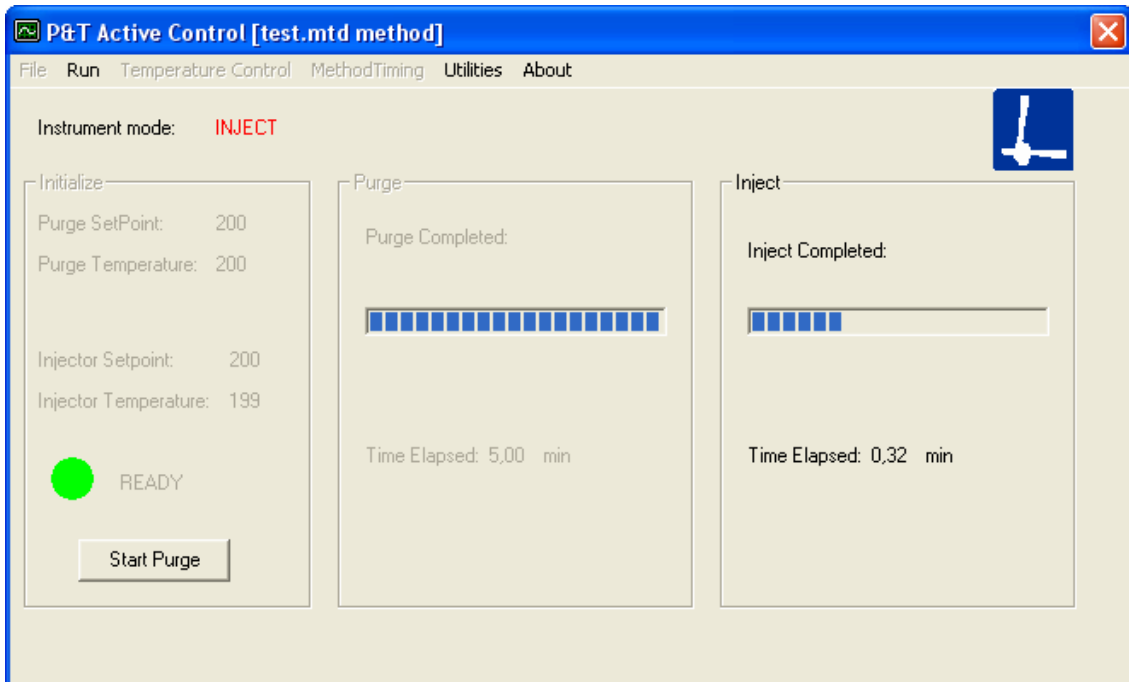
Χαρακτηριστικές εικόνες από το λογισμικό ελέγχου του οργάνου (P&T Active Control), φαίνονται στις παρακάτω εικόνες.



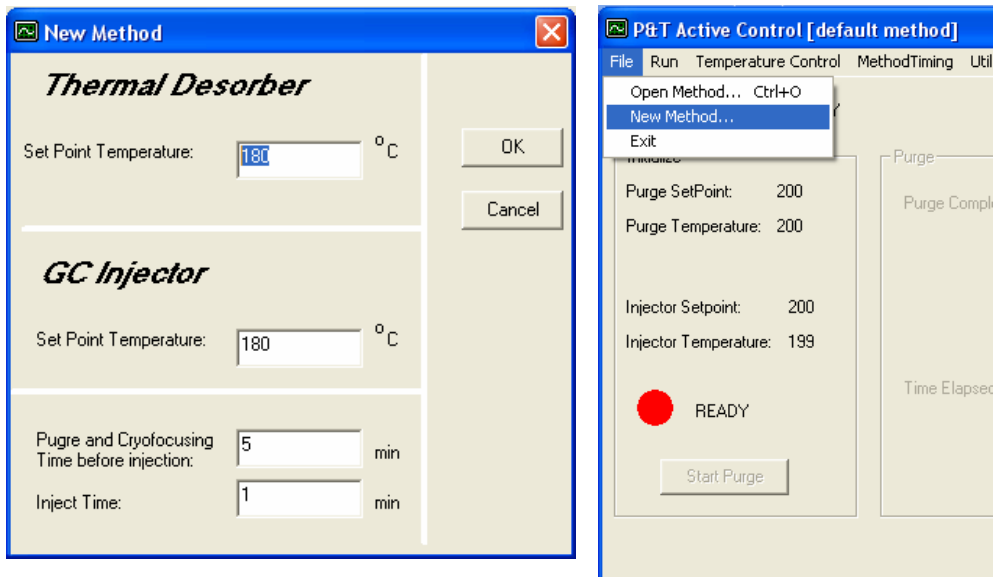
Εικόνα 6.10: Η κεντρική οθόνη του λογισμικού σε φάση STAND BY. Το σύστημα είναι έτοιμο να ξεκινήσει την ανάλυση



Εικόνα 6.11: Το σύστημα έχει περάσει σε φάση λειτουργίας “Purge” και η διάρκεια χρονομετρείται.



Εικόνα 6.12: Φάση “Inject” με την αντίστοιχη χρονομέτρηση.



Εικόνα 6.13: Οθόνες αποθήκευσης και ανοίγματος μεθόδου





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

---

---

# ΟΙ ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

---

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται πρώτα οι αναλυτικές δοκιμές που οδήγησαν στη πιστοποίηση της καλής λειτουργίας του συστήματος θερμικής εκρόφησης. Επίσης αναφέρονται και οι εφαρμογές του σε αναλύσεις VOCs σε ανθρώπινο εκπνεόμενο αέρα και στις εκπομπές VOCs κατά τα πρώτα στάδια σωματικής αποσύνθεσης. Οι δοκιμές παρουσιάζονται αναλυτικά ενώ οι δύο εφαρμογές σχετικά συνοπτικά μιας και τα αντικείμενά τους αποτέλεσαν δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά.

### 7.1. Οι δοκιμές και η πιστοποίηση καλής λειτουργίας

Η αναλυτική παρουσίαση των δοκιμών συστημάτων θερμικής εκρόφησης δεν βρέθηκε να είναι κάτι σύνηθες στη διεθνή βιβλιογραφία. Η EPA έχει δημοσιεύσει κριτήρια απόδοσης που βασίζονται περισσότερο στα αναλυτικά αποτελέσματα του οργάνου, όπως ακριβώς παρουσιάζονται στη παράγραφο 5.3.B, παρά στον εκτενή έλεγχο των μερών του, ώστε να εξασφαλιστεί η καλή λειτουργία του [58]. Ανάλογη προσέγγιση είναι αυτή των Sigman et al., για την αξιολόγηση απόδοσης (performance evaluation) ενός συστήματος θερμικής εκρόφησης για την ανάλυση ιχνών εκρηκτικών ουσιών σε περιβαλλοντικό αέρα. Τέθηκαν κριτήρια αναπαραγωγισιμότητας, ακρίβειας αποτελεσμάτων, γραμμικότητας και ορίου ανίχνευσης της μεθόδου, σε ότι αφορά τα αποτελέσματα των αναλυόμενων ουσιών [67]. Επίσης, μεθοδολογία αξιολόγησης (evaluation) έχει εφαρμοσθεί για τη καταλληλότητα κάποιου τύπου προσροφητικής παγίδας για συγκεκριμένη εφαρμογή. Βασικότερο κριτήριο για τέτοιου τύπου ελέγχων είναι η μελέτη της απόδοσης ανάκτησης των ουσιών από τη προσροφητική παγίδα προς το αναλυτικό σύστημα [94].

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής επιλέχθηκε, σε πρώτη φάση, η προσέγγιση του ελέγχου και της επιβεβαίωσης καλής λειτουργίας των μερών του

συστήματος, με ιδιαίτερη προσοχή στη ψυχρή παγίδα, μιας και πρόκειται για ένα σύστημα το οποίο κατασκευάστηκε και δεν αγοράστηκε, για να ενδιαφέρουν μόνο τα αναλυτικά του αποτελέσματα. Εκτός αυτών, οι έλεγχοι αυτοί συνδυάστηκαν με πραγματικές αναλυτικές δοκιμές, όπως ακριβώς εμφανίζονται στη βιβλιογραφία, ολοκληρώνοντας το θέμα της πιστοποίησης του οργάνου.

### **7.1.A. Έλεγχοι συστήματος με λειτουργία ως τυπικός εισαγωγέας αέριας χρωματογραφίας**

Ο πραγματικά πρώτος έλεγχος του συστήματος αφορούσε τις επιδόσεις του ως μίας μορφής εισαγωγέα αέριας χρωματογραφίας. Αν και πρόκειται για αρκετά απλοϊκό τεστ, εκτελέστηκε για να ελεγχθούν οι αποδόσεις του όταν λειτουργεί με μόνο σκοπό να μεταφέρει τις ουσίες που εισάγονται σε αυτό και προς τη χρωματογραφική στήλη του αέριου χρωματογράφου. Το σύστημα θερμικής εκρόφησης λειτουργούσε χωρίς εναλλαγές φάσεων λειτουργίας, με τα δύο block σε θερμοκρασία 200°C, τη ψυχρή παγίδα να θερμαίνεται για να αποφεύγονται οι συμπτκνώσεις σε αυτή, πίεση συστήματος 15 psi και το splitter κλειστό, ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά στη πιο «δύσκολη» περίπτωση εισαγωγής, τη splitless. Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι αρχικά είχε χρησιμοποιηθεί ως ψυχρή παγίδα μια deactivated, untreated, δηλαδή χωρίς πληρωτικό υλικό στήλη τετηγμένης πυριτίας. Στη θέση της προσροφητικής παγίδας τοποθετήθηκε άδειος γυάλινος σωλήνας.

Ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιούσε μια στήλη SupelcoWax-10, 60m, 0,32 mm εσωτερικής διαμέτρου, 0,5μm πάχος φιλμ, με προγραμματισμό φούρνου: 35°C αρχική για 5 min, άνοδος στους 220°C με ρυθμό: 4°C min<sup>-1</sup>. Το φασματοόμετρο μάζας λειτουργούσε σε full scan mode σε περιοχή μαζών 34 – 150 amu. Οι ουσίες που επιλέχθηκαν για τις δοκιμές μαζί με τα σημεία ζέσεων τους και τους χρόνους έκλυσης που παρατηρήθηκαν, φαίνονται στον πίνακα 7.1. Το φάσμα των ουσιών περιείχε το πεντάνιο και το εξάνιο που αντιπροσωπεύουν την ομάδα των υδρογονανθράκων, με το πεντάνιο να είναι ο αντιπρόσωπος σε υγρή κατάσταση με τα λιγότερα άτομα άνθρακα. Επιλέχθηκε επίσης το διχλωρομεθάνιο λόγω της εξαιρετικής του πτητικότητας, η ακετόνη, ώστε να συμπεριληφθεί και ένα αρκετά πολικό μόριο και τέλος το βενζόλιο και το τολουόλιο ως ουσίες με μικρότερη πτητικότητα και μεγαλύτερο μοριακό βάρος.

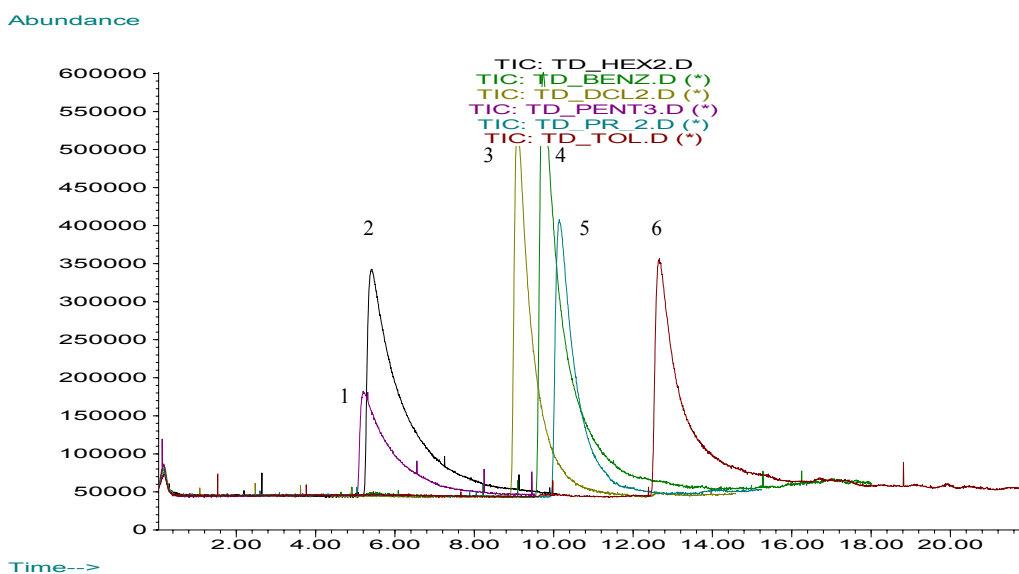
## ΟΙ ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Η κάθε ουσία εισαγόταν μόνη της σε καθαρή υγρή μορφή και σε όγκο 0,1μL, διαμέσου του συστήματος εισαγωγής υγρών στη κορυφή του thermal desorption block.

Πίνακας 7.1: Οι ουσίες ελέγχου, τα σημεία ζέσεως τους και ο χρόνος έκλουσης τους, στις δοκιμές με λειτουργία ως χρωματογραφικός εισαγωγέας.

Ουσία	Σημείο ζέσεως/ °C	Χρόνος έκλουσης/ min
Πεντάνιο	36	5,2
Διχλωρομεθάνιο	40	9,1
Εξάνιο	69	5,4
Βενζόλιο	80	9,7
Ακετόνη	97	10,5
Τολουόλιο	111	12,7

Μια επικάλυψη των ληφθέντων χρωματογραφημάτων φαίνεται στην εικόνα 7.1. Οι προς μέτρηση ουσίες παρατηρήθηκαν κανονικά στο φασματοόμετρο μάζας με μοναδική αλλά αναμενόμενη δυσλειτουργία το μεγάλο tailing τους μιας και το σύστημα παρουσιάζει αδράνεια στη μεταφορά μάζας λόγω του νεκρού όγκου του κενού γυάλινου σωλήνα.



Εικόνα 7.1: Επικάλυψη χρωματογραφημάτων ελέγχων με λειτουργία ως χρωματογραφικός εισαγωγέας. Εμφάνιση Total Ion Currents από φασματοόμετρο μάζας: 1 – πεντάνιο, 2 – εξάνιο, 3 – διχλωρομεθάνιο, 4 – βενζόλιο, 5 – ακετόνη, 6 – τολουόλιο.

### 7.1.B. Επίτευξη ικανότητας ανίχνευσης ποσοτήτων ουσιών συμβατών με τη μέθοδο TO-17 της EPA

Αυτό το τεστ είναι κάτι ανάλογο με μελέτη ορίου ανίχνευσης για συνήθεις χρωματογραφικές αναλύσεις. Η ιδιαιτερότητα των συστημάτων θερμικής εκρόφησης είναι ότι δεν μπορεί να υπολογισθεί ένα συγκεκριμένο όριο ανίχνευσης σε μονάδες συγκέντρωσης ουσίας στο πραγματικό δείγμα π.χ. 0,1 ppb ενός PAH σε δείγμα νερού, μιας και σε περιπτώσεις δειγματοληψίας αερίων ο χρήστης μπορεί να προσαρμόσει τον όγκο δειγματοληψίας. Σε περίπτωση αναλύσεων ιχνών VOCs σε πολύ καθαρά δείγματα περιβαλλοντικού αέρα ο όγκος δειγματοληψίας αυξάνεται και μπορεί να φτάσει στα 10 L, ενώ σε βεβαρημένες ατμόσφαιρες είναι ίσος ή ακόμη και χαμηλότερος από το 1 L ή 500 mL. Ουσιαστικά ένα σύστημα θερμικής εκρόφησης ελέγχεται για την ικανότητα ανίχνευσης ουσιών σε μονάδες μάζας (μg, ng), η οποία αναμένεται να συλλεχθεί στους σωλήνες δειγματοληψίας και στη συνέχεια κατά το στάδιο της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων ο χρήστης μετατρέπει τη ποσότητα αυτή σε συγκέντρωση στο πραγματικό δείγμα.

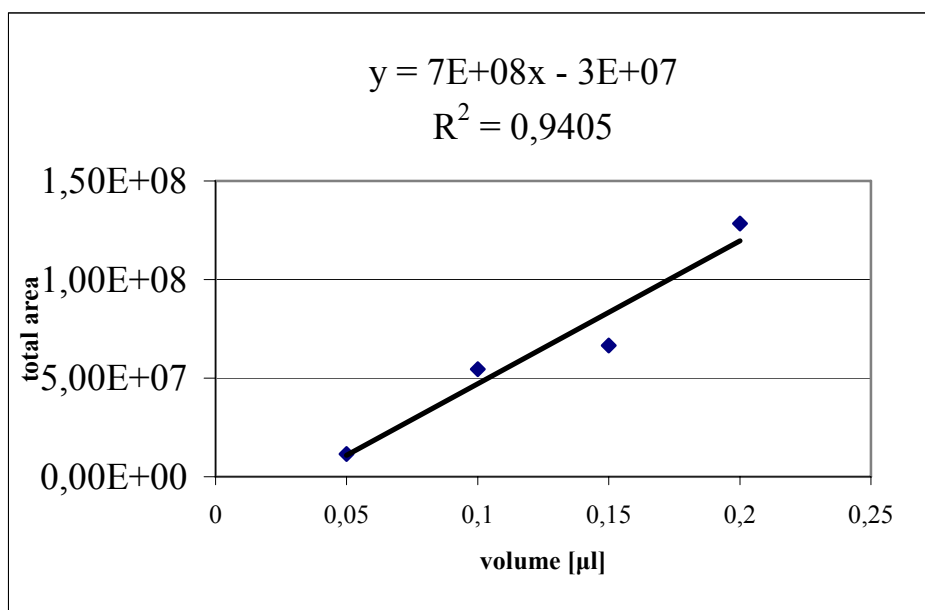
Από τη μέθοδο της EPA TO-17 αναφέρονται οι απόλυτες ποσότητες πτητικών ουσιών που αναμένεται να συλλεχθούν για διάφορες τοποθεσίες και συνεπώς για διαφορετικό βαθμό επιμόλυνσης με VOCs, αλλά και για διαφορετικούς όγκους δειγματοληψίας. Ο πίνακας αυτός παρουσιάζεται ως ο Πίνακας 4 του Παραρτήματος 1 της διατριβής. Σε περίπτωση δειγματοληψίας σε μια πολύ καθαρή ατμόσφαιρα όπως αυτή μιας περιοχής μακριά από την ανθρώπινη δραστηριότητα (τυπικές συγκεντρώσεις VOCs 0,1 με 1 ppb) αναμένονται συλλεγόμενες ποσότητες της τάξης των 4 – 40 ng ουσιών για όγκο δειγματοληψίας των 10 L.

Για την εισαγωγή εξανίου της τάξης του ng παρασκευάστηκε διάλυμα σε τολουόλιο συγκέντρωσης 0,001% v/v. Η ένεσή του στο σύστημα σε όγκο 2 μL, με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες με τη παράγραφο 7.1.A., έχει αποτέλεσμα των εισαγωγή 13,2 ng εξανίου (πυκνότητα εξανίου: 0,66 g mL<sup>-1</sup>). Η κορυφή εξανίου που εμφανίστηκε στο φασματοόμετρο μάζας είχε λόγο σήματος προς θόρυβο πάνω από 20, συνεπώς βγήκε το συμπέρασμα ότι το σύστημα μπορεί να ανιχνεύσει ποσότητες συμβατές με τις απαιτήσεις της μεθόδου TO-17.

### 7.1.Γ. Γραμμικότητα και αναπαραγωγισιμότητα του συστήματος με λειτουργία χρωματογραφικού εισαγωγέα

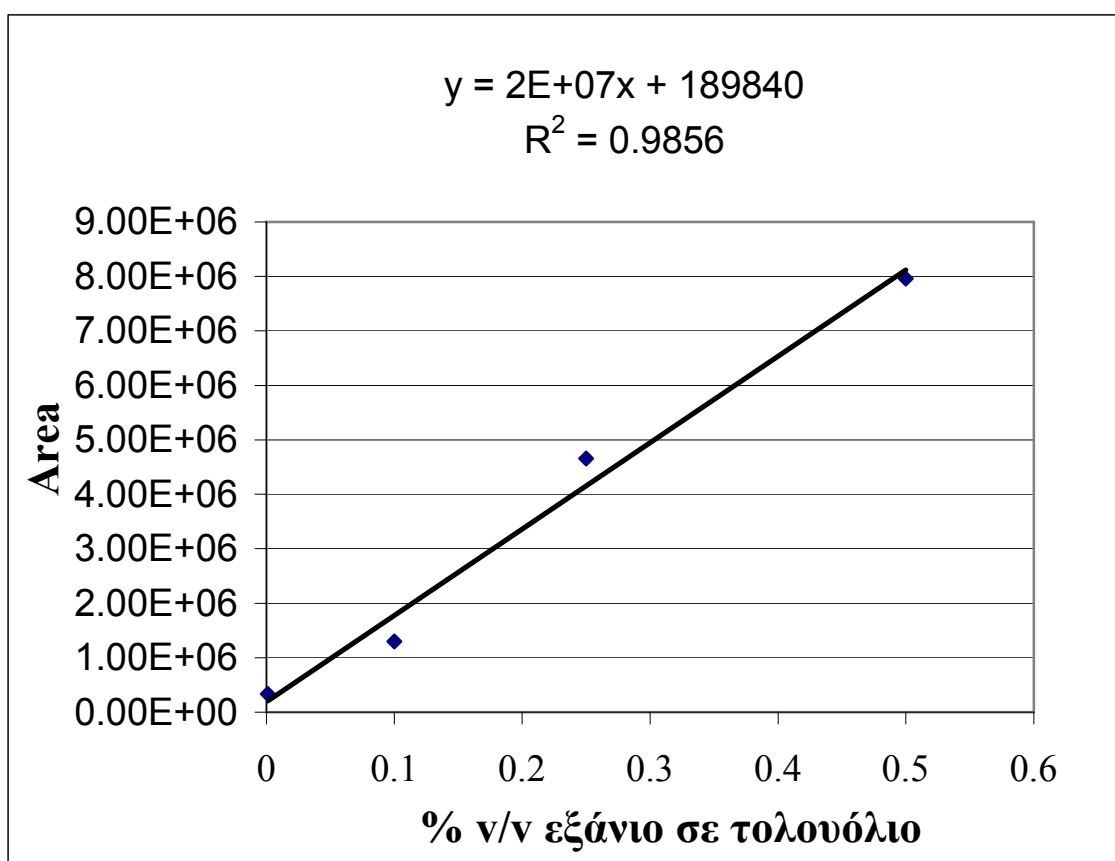
Η βιβλιογραφία εστιάζει τη προσοχή της σε δύο σημαντικές παραμέτρους απόδοσης ενός αεριοχρωματογραφικού συστήματος: τη γραμμικότητα απόκρισης και την αναπαραγωγισιμότητα που παρατηρείται στον ανιχνευτή. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι και γι' αυτό τον έλεγχο το σύστημα της θερμικής εκρόφησης λειτουργούσε σε «προσομοιωμένες» συνθήκες ως χρωματογραφικός εισαγωγέας, όπως ακριβώς αυτές φαίνονται στη παράγραφο 7.1.Α.

Ξεκινώντας από την γραμμικότητα, η εκκίνηση των πειραμάτων-δοκιμών έγινε με τη χρήση καθαρού εξανίου (neat), το οποίο εισαγόταν από το σημείο ένεσης υγρών δειγμάτων στη κορυφή του Thermal Desorption Block, σε διάφορους όγκους υγρού από 0,05  $\mu\text{L}$  ως 0,2  $\mu\text{L}$ , με τη χρήση σύριγγας μέγιστου όγκου 1  $\mu\text{L}$ . Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 7.2. Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης βρέθηκε σε τιμή του τετραγώνου του να είναι ίσος με 0,9405, δηλαδή μικρότερος από την ελάχιστη αποδεκτή τιμή του 0,95. Η συμπεριφορά αυτή ήταν αναμενόμενη γιατί γινόταν εισαγωγή καθαρής υγρής ουσίας ή αλλιώς διαλύτη, κατάσταση που δεν θα παρουσιασθεί στις πραγματικές μετρήσεις που αφορούν τη θερμική εκρόφηση ουσιών με πλήρη απουσία διαλύτη, σε σύγκριση με τη πρακτική εισαγωγής σε τυπικά συστήματα GC. Κατά δεύτερον, οι μειωμένες τιμές του συντελεστή συσχέτισης, μπορούν να αποδοθούν στη μη-βέλτιστη εισαγωγή υγρών όγκων στη περιοχή των 0,1  $\mu\text{L}$  σε χειροκίνητη ένεση παρά στο ίδιο το σύστημα.



Διάγραμμα 7.2: Μελέτη γραμμικότητας με την εισαγωγή καθαρού εξανίου

Για να διερευνηθεί η επίδραση του «χεριού» του χρήστη εκτελέστηκε μια ακόμη μελέτη γραμμικότητας με την εισαγωγή 2  $\mu\text{L}$  υγρού όγκου χρησιμοποιώντας σύριγγα ων 5  $\mu\text{L}$ , βελτιώνοντας την αναλογία εισαγόμενου όγκου ως προς τη μέγιστη χωρητικότητα της σύριγγας, στο 2/5 από το 1/10 ή και 1/20 του πρώτου πειράματος γραμμικότητας. Παρασκευάστηκαν διαλύματα εξανίου σε τολουόλιο σε συγκεντρώσεις 0,001, 0,1, 0,25 και 0,5% v/v. Τα παραγόμενα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 7.3 και είναι γεγονός ότι παρατηρήθηκε πολύ καλύτερος δείκτης γραμμικότητας που έφτασε σε  $R^2 = 0,9856$ , άρα σε αποδεκτές τιμές.

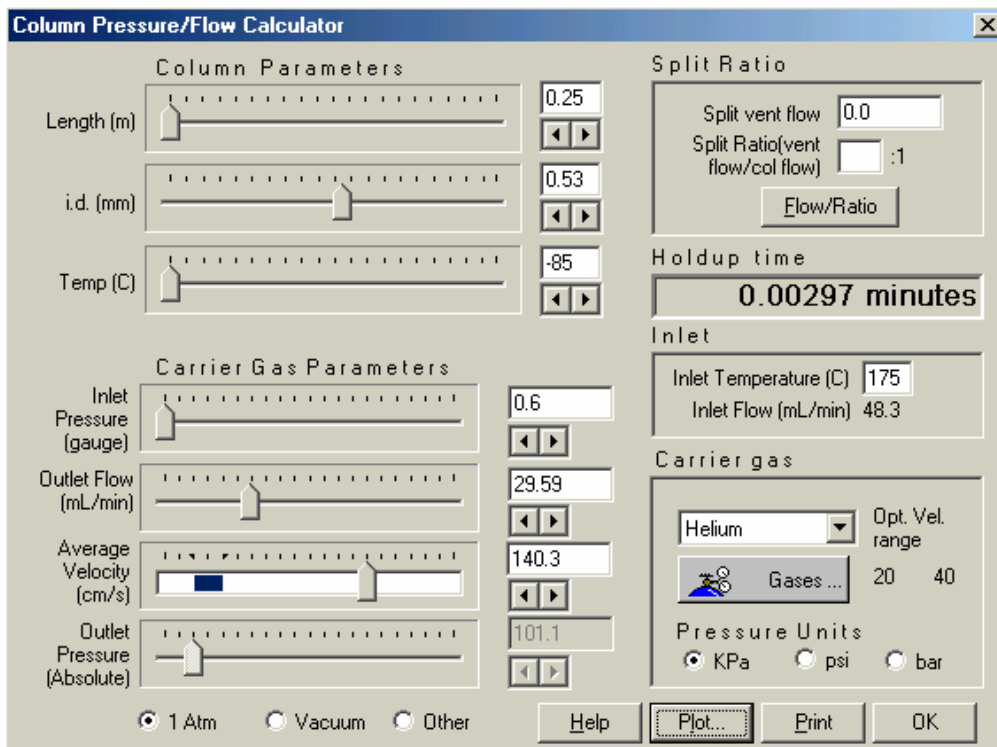


Διάγραμμα 7.3: Μελέτη γραμμικότητας με εισαγωγή 2  $\mu\text{L}$  διαλυμάτων εξανίου σε τολουόλιο διαφορετικών συγκεντρώσεων

Η μελέτη αναπαραγωγισιμότητας της απόκρισης του ανιχνευτή έγινε με το διάλυμα της χαμηλότερης συγκέντρωσης της μελέτης γραμμικότητας, δηλαδή του 0,001% v/v και με την ένεση 6 δειγμάτων όγκου 2  $\mu\text{L}$ . Το %RSD των μετρήσεων αυτών υπολογίστηκε στο 5,24, δηλαδή πολύ κοντά στη συνηθισμένη τιμή του 5% που χαρακτηρίζει τις ενέσεις από ανθρώπινο χέρι (ενέσεις με αυτόματο δειγματολήπτη παρουσιάζουν %RSD μικρότερο του 2 με 3%).

### 7.1.Δ. Έλεγχος της απόδοσης της ψυχρής παγίδας και υπολογισμός της χωρητικότητας της σε παγιδευμένη ουσία

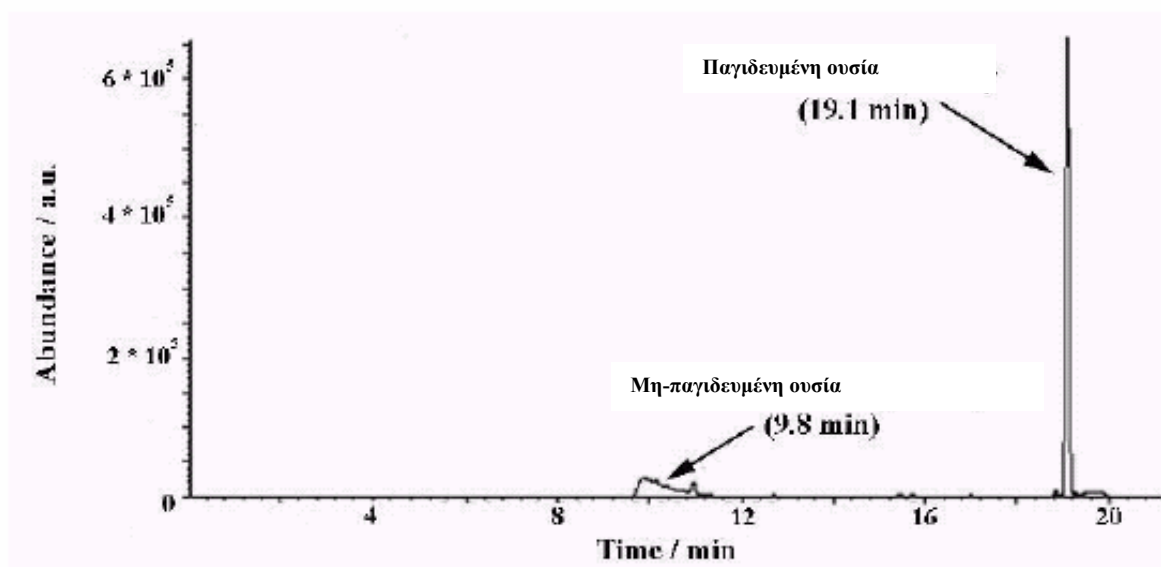
Ανεξάρτητα από τους σχεδιαστικούς υπολογισμούς της παραγράφου 6.4. στους οποίους γίνεται πρόρρηση της καλής λειτουργίας της ψυχρής παγίδας, έστω και σε θεωρητικό επίπεδο, αυτή ελέγχθηκε και στη πράξη. Πολύ απλά, αν η ψυχρή παγίδα δεν συμπεκνώνει ποσοτικά όλες τις ουσίες που εισέρχονται, ένα μέρος από τις ουσίες που εκροφούνται θα περνά προς το connection block του οργάνου. Κατά το στάδιο της εκρόφησης ο splitter είναι ανοικτός και συνεπώς ένα μέρος του δείγματος θα απορριφθεί από το όργανο στο περιβάλλον, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την ευαισθησία της ανάλυσης. Επιπροσθέτως, οποιεσδήποτε ποσότητες που τελικά φτάσουν στη χρωματογραφική στήλη και τελικά θα καταλήξουν στο φασματομετρο μάζας, αυτό δεν θα λειτουργεί, περιμένοντας να αρχίσει το run από το GC. Στην εικόνα 7.4 φαίνεται η επίλυση της εξίσωσης Poiseuille σε συνθήκες που αναμένονται να επικρατούν στη ψυχρή παγίδα κατά το στάδιο της εκρόφησης, με τη βοήθεια του λογισμικού επίλυσης της Agilent.



Εικόνα 7.4: Επίλυση της εξίσωσης Poiseuille στις συνθήκες ψύξης της κρυογενικής παγίδας

Για να επιτευχθεί ροή  $30 \text{ mL min}^{-1}$  μέσα από μια τριχοειδή  $0,53 \text{ mm id}$ , μήκους  $25 \text{ cm}$ , σε θερμοκρασία  $-85^\circ\text{C}$  απαιτείται η πολύ μικρή πίεση των  $0,6 \text{ psi}$ , δηλαδή εκπληρώνεται η προδιαγραφή για την ελάχιστη πτώση πίεσης, αλλά παρατηρούνται αρκετά υψηλές ταχύτητες του φέροντος της τάξης των  $140,3 \text{ cm s}^{-1}$  που έχουν αποτέλεσμα ως χρόνο έκλουσης μίας ουσίας που δεν επιδρά με το προσροφητικό υλικό (hold-up time) της τάξης του  $0,00297 \text{ min}$  ή  $0,178 \text{ s}$  ή  $178 \text{ ms}$ .

Τα πειράματα που σχεδιάστηκαν κατ' αρχάς έγιναν για να αποδειχθεί η ποσοτική κατακράτηση των εισαγόμενων ουσιών στη ψυχρή παγίδα, αλλά και στη συνέχεια να υπολογισθεί η χωρητικότητα της παγίδας σε «ισοδύναμες» μονάδες όγκου ουσίας, ώστε στην πραγματική της χρήση σε αναλύσεις προσροφητικών παγίδων να μην ξεπερνιέται ποτέ. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το υγρό άζωτο στο σύστημα με την εξής μέθοδο: Η θερμοκρασία του Thermal Desorption Block σταθερή στους  $100^\circ\text{C}$  ενώ αυτή του Connection Block στους  $200^\circ\text{C}$ . Ο splitter παρέμενε πάντα ανοικτός με ροή συστήματος στα επίπεδα των  $30 \text{ mL min}^{-1}$ . Στη θέση της παγίδας τοποθετήθηκε άδειος γυάλινος σωλήνας. Σε αρχικές συνθήκες των πειραμάτων το υγρό άζωτο έρεε γύρω από την ψυχρή παγίδα ώστε να κατακρατούνται οι ουσίες που εισάγονταν σε υγρή μορφή από το Thermal Desorption Block. Το MS λειτουργούσε σε full scan mode σε περιοχή μαζών από  $15$  ως  $200 \text{ amu}$ . Η εκκίνηση του αέριου χρωματογράφου και συνεπώς του φασματόμετρου μάζας γινόταν με την ένεση των υγρών δειγμάτων. Μετά την παρέλευση  $15 \text{ min}$  η ροή του υγρού αζώτου σταματούσε και η ψυχρή παγίδα θερμαινόταν στους  $300^\circ\text{C}$ , εισάγοντας τις συμπυκνωμένες ουσίες προς τη χρωματογραφική στήλη.



Εικόνα 7.4: Απόκριση φασματόμετρου μάζας σε πείραμα απόδοσης της ψυχρής παγίδας.



Οι οποιεσδήποτε ποσότητες της υπό εξέταση ουσίας εξέρχονταν της ψυχρής παγίδας πριν τη θέρμανσή της θα πρέπει να εκλούνταν σε χρωματογραφικό χρόνο μικρότερο των 15 min, όπως ακριβώς φαίνεται στην εικόνα 7.5., ενώ η κανονική «συμπυκνωμένη» κορυφή θα εμφανιζόταν σε χρόνο 15 min + το χρόνο έκλουσης της ουσίας: για το εξάνιο 5,4 min, δηλαδή: περίπου 19 min. Θα πρέπει να τονιστεί ότι αυτό το σενάριο ελέγχου της ψυχρής παγίδας, εν γνώσει των ερευνητών, ήταν ένα δυσμενέστατων συνθηκών για την παγίδευση των ουσιών, μιας και η ψυχρή παγίδα είχε να κρατήσει ποσότητες που εξέρχονταν όχι σταδιακά από τη θερμική εκρόφηση μιας παγίδας προσροφητικού υλικού, αλλά το ταχύτατα κινούμενο μέτωπο μιας καθαρής ουσίας που πρακτικά εκρήγνυται εξατμιζόμενη μέσα στον άδειο σωλήνα, ο οποίος τοποθετήθηκε στη θέση της φύσιγγας.

Ως ποσοτική παράμετρος της απόδοσης της παγίδας ορίστηκε ο λόγος απωλειών ως:

$$\%Loss = \frac{Area_{n\_cond}}{Area_{cond} + Area_{n\_cond}} 100 \quad (7.1)$$

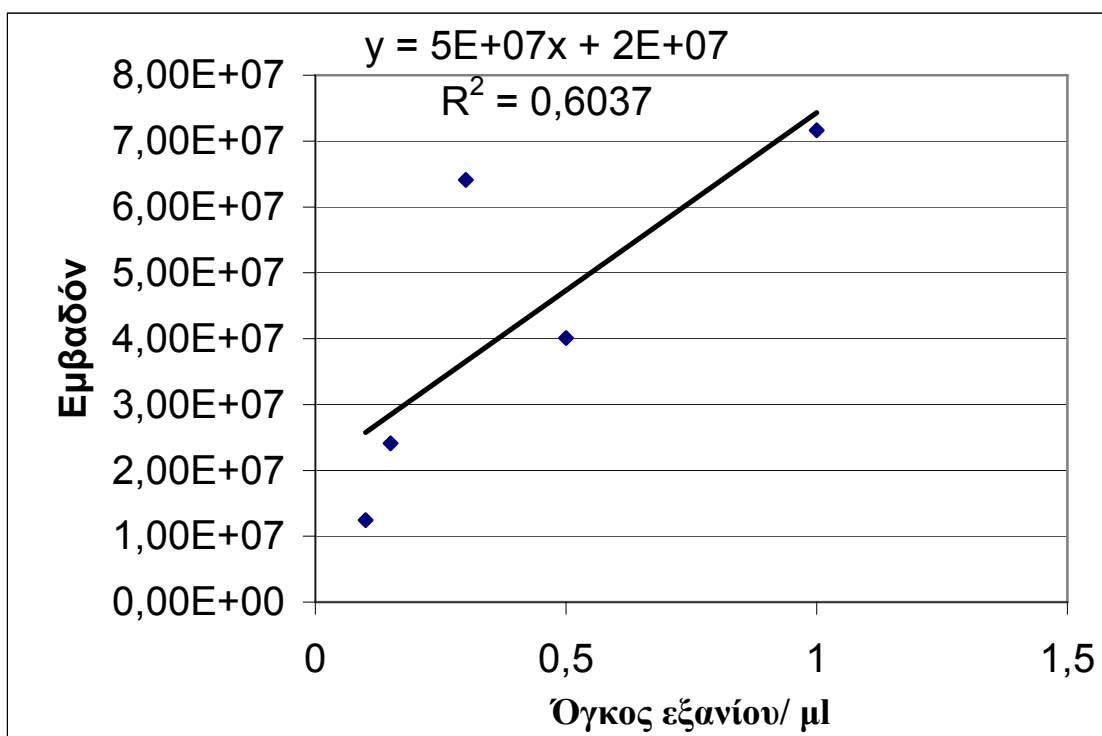
όπου:  $Area_{n\_cond}$  – το εμβαδόν τη μη συμπυκνούμενης ουσίας  
 $Area_{cond}$  – το εμβαδόν της συμπυκνούμενης ουσίας.

Οι αρχικά αποδεκτές τιμές της παραμέτρου απόδοσης ορίστηκαν στο 5%, αν και μετά την αξιολόγηση και τη λήψη των κατάλληλων αποτελεσμάτων κρίθηκε ότι ακόμη η πτώση του στα επίπεδα του 1%, θα ήταν λογική. Γεγονός είναι πάντως ότι τα αρχικά αποτελέσματα ήταν παραπάνω από απογοητευτικά. Με χρήση κρυογενικής παγίδας μιας deactivated τριχοειδούς χωρίς πληρωτικό υλικό και όγκο εισαγωγής υγρού τα 0,1 μL, οι απώλειες ξεπερνούσαν το 50 ή 70% για τις πιο πτητικές ουσίες, όπως φαίνεται και στον πίνακα 7.2. Ακόμη και το τολουόλιο με σημείο ζέσεως τους 111°C, παρουσίαζε απώλειες πάνω από 15%. Τα πειράματα με μείωση της ροής διαμέσου της τριχοειδούς ώστε να μειωθεί η γραμμική ταχύτητα των ουσιών διαμέσου της και δεν ήταν αποδοτικά αλλά και θα συμβίβαζαν την λειτουργία του συστήματος, το οποίο φτιάχτηκε με την προδιαγραφή να λειτουργεί με ροές εκρόφησης ως και 50 mL min<sup>-1</sup>.

Πίνακας 7.2: Τα αρχικά αποτελέσματα των πειραμάτων απόδοσης ψυχρής παγίδευσης.

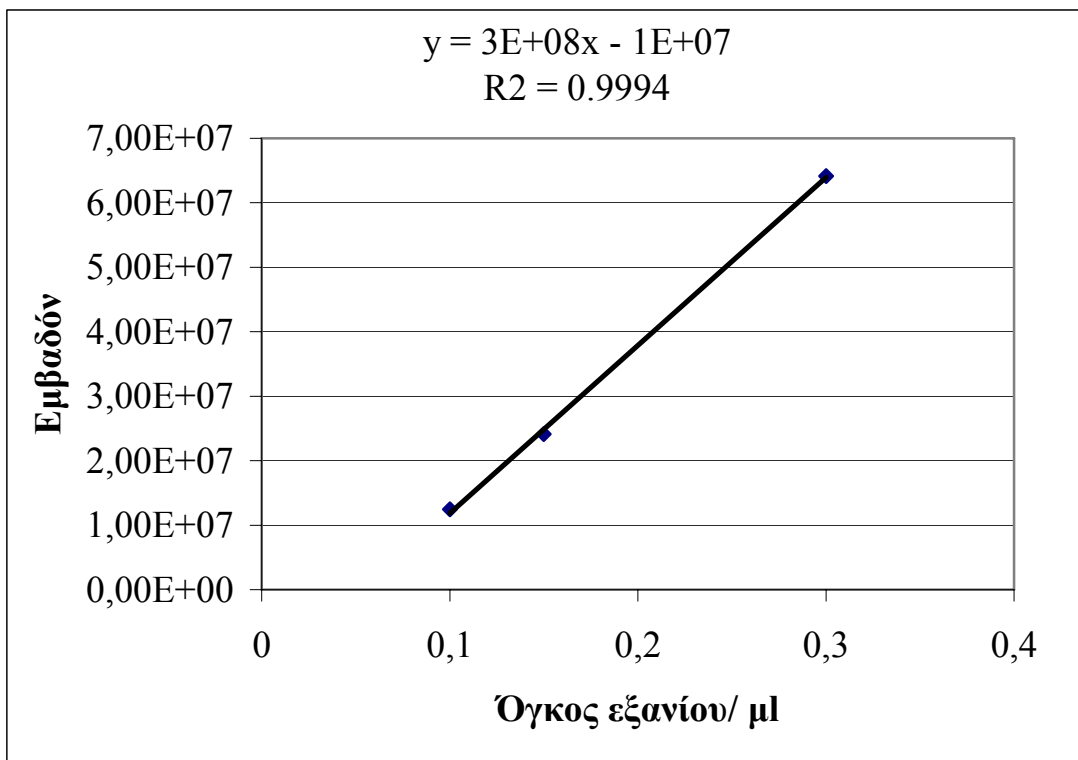
Ουσία	Σημείο ζέσεως/ °C	Λόγος απωλειών / %
Πεντάνιο	36	52,9
Διχλωρομεθάνιο	40	72,9
Εξάνιο	69	69,4
Βενζόλιο	80	26,8
Τολουόλιο	111	17,06

Η επίλυση αυτής της σημαντικότητας αστοχίας του συστήματος δεν προήλθε από την αλλαγή των λειτουργικών του παραμέτρων αλλά από τη χρησιμοποίηση άλλου τύπου τριχοειδούς για την ψυχρή παγίδα. Σε πρώτη φάση τοποθετήθηκε μια τριχοειδής HP-1, με υγρό πληρωτικό υλικό πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη), λόγω του γεγονός ότι βρισκόταν στο απόθεμα των τριχοειδών στηλών του Εργαστηρίου Αναλυτικής και Ανόργανης Χημείας. Τα αποτελέσματα των επί τοις εκατό απωλειών ήταν εμφανέστατα καλύτερα με αυτά να κυμαίνονται σε επίπεδα της τάξης κάτω του 1% για το πεντάνιο (χαρακτηριστική τιμή 0,24% για υγρό όγκο εισαγωγής της ουσίας 0,5  $\mu\text{L}$ ). Αυτή η αξιοσημείωτη βελτίωση της απόδοσης της παγίδας, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [91], με την επεξήγηση ότι το πληρωτικό υλικό των στηλών επιβραδύνει την πορεία των ουσιών μέσα στη τριχοειδή στήλη επιβάλλοντας στο τέλος τη ψύξη τους ώστε να συμπυκνωθούν. Με άλλα λόγια η αλληλεπίδραση της ψύξης με την ανάπτυξη δυνάμεων που ωθούν τη κίνηση των ουσιών από την αέρια φάση προς τη στατική φάση της στήλης είναι το κατάλληλο περιβάλλον για την ποσοτική τους συμπύκνωση.



Διάγραμμα 7.5: Έλεγχος γραμμικότητας με ψυχρή παγίδευση και διαφορετικούς εισαγόμενους όγκους εξανίου

Ο υπολογισμός της χωρητικότητας της ψυχρής παγίδας έγινε με τη διεξαγωγή πειραμάτων γραμμικότητας του συστήματος, με τη λειτουργία της ψυχρής παγίδας, με μεταβλητή τον εισαγόμενο όγκο καθαρού εξανίου. Σε αυτά τα πειράματα επιλέχθηκε το εξάνιο, για να υπάρχει σύγκριση με τους 2 προηγούμενους ελέγχους. Στο πρώτο σετ γραμμικότητας που ο όγκος εισαγωγής κυμαινόταν από 0,1 ως 1 μL, το σύστημα παρουσίαζε κακή γραμμικότητα με το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης στη τιμή του 0,60, κυρίως λόγω της εμφάνισης μιας καθαρά μη γραμμικής περιοχής πάνω από τα 0,4 μL (Διάγραμμα 7.5). Αν η περιοχή του υγρού όγκου του εξανίου περιοριζόταν κάτω από το 0,4 τότε το σύστημα παρουσιάζει πολύ καλή γραμμικότητα της τάξης του 0,999 (Διάγραμμα 7.6). Τονίζεται ότι πρόκειται για έλεγχο γραμμικότητας με καθαρή ουσία και όχι σε διάλυμα, όπως στη παράγραφο 7.1.Γ. Συμπερασματικά, το αποτέλεσμα της κρυοπαγίδευσης είναι ότι αναιρεί τη παρουσία του υψηλού νεκρού όγκου του συστήματος με τον άδειο γυάλινο σωλήνα στο Thermal Desorption Block.



Διάγραμμα 7.6: Έλεγχος γραμμικότητας με ψυχρή παγίδευση στη περιοχή ένεσης εξανίου κάτω από 0,4 μL

Πρακτικά το όριο του 0,4 μL καθαρού εξανίου πρόκειται για μια ποσότητα που αντιστοιχεί σε 66 μg ουσίας, συνεπώς σε ποσότητα 5000 φορές μεγαλύτερη από τις απαιτήσεις της EPA, για σύμφωνη λειτουργία του οργάνου με τη μέθοδο TO-17 (βλ. υπολογισμούς § 7.1.B). Παρ' όλα αυτά κατά τη χρήση του οργάνου παρατηρήθηκε ότι η τριχοειδής HP-1 εμφάνιζε υψηλές καταπονήσεις κατά την εναλλαγή ψύξης/θέρμανσης με υψηλότατο bleeding και πτώση των αποδόσεων της μετά από μερικούς κύκλους λειτουργίας. Άλλωστε το μέγιστο όριο λειτουργίας της από τον κατασκευαστή είναι οι 280°C με αποτέλεσμα αυτή σχεδόν να καίγεται κατά τη θέρμανση της γύρω στους 300°C σε φάση λειτουργίας "INJECT". Για περαιτέρω εξασφάλιση των αποτελεσμάτων του συστήματος θερμικής εκρόφησης αποφασίσθηκε η αγορά και χρήση στήλης PLOT (AT Q-Plot της εταιρείας AllTech, 0,53 mm id), που είναι η καταλληλότερη για εφαρμογές αερίων, αλλά και εμφανίζει από τις υψηλότερες αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C, ενώ είναι και η προτεινόμενη στήλη από τη βιβλιογραφία για κρυογενική παγίδα. Στις ελάχιστες δοκιμές που χρειάστηκε να γίνουν, δεν παρατηρήθηκε καμία απώλεια ουσιών διαμέσου της για τα επίπεδα ποσοτήτων που αναφέρθηκαν σε αυτή τη παράγραφο.

### **7.1.E. Έλεγχος της ποσοτικής απομάκρυνσης ουσιών από τη προσροφητική παγίδα**

Ο έλεγχος στον οποίο επιβεβαιώνεται η ποσοτική απομάκρυνση των προσροφημένων ουσιών, είχε περισσότερο το χαρακτήρα ενός case-study. Αυτό επιλέχθηκε διότι ο χρόνος που απομακρύνονται οι ουσίες από ένα σωλήνα δειγματοληψίας είναι περισσότερο θέμα θερμοκρασίας και ροής, παρά λειτουργίας οργάνου. Η δοκιμή έγινε για τον συνολικό έλεγχο του συστήματος μιας και αυτό θα έκανε τις πρώτες του ουσιαστικά πραγματικές μετρήσεις.

Σχεδιάστηκαν να γίνουν δύο διαφορετικές μετρήσεις αλλά και οι δύο σε πραγματικές συνθήκες του οργάνου, δηλαδή αυτό θα περάσει όλες τις φάσεις: Εκρόφηση, θέρμανση ψυχρής παγίδας, χρωματογραφικός διαχωρισμός και ανίχνευση όπως περιγράφονται στη παράγραφο 6.7. Οι παράμετροι της μεθόδου είναι θερμοκρασία εκρόφησης και block διασύνδεσης 200°C, χρόνος εκρόφησης 20 min, ροή εκρόφησης 30 mL min<sup>-1</sup>, χρόνος εισαγωγής- θέρμανσης ψυχρής παγίδας: 1 min, πίεση συστήματος 15 psi και προγραμματισμός φούρνου GC, 35°C αρχική για 5 min, άνοδος στους 220°C με ρυθμό: 4°C min<sup>-1</sup>.

Το πρώτο πείραμα αφορά την απευθείας ένεση 0,1 μL ενός μεθανολικού διαλύματος που περιείχε τις γνωστές ουσίες ελέγχου, πεντάνιο, εξάνιο, προπανόλη-2, διχλωρομεθάνιο, βενζόλιο και τολουόλιο, σε συγκέντρωση 0,5% v/v, πάνω σε άδειο γυάλινο σωλήνα που είχε τοποθετηθεί στο σύστημα θερμικής εκρόφησης. Στο δεύτερο πείραμα ο ίδιος όγκος υγρού αποτέθηκε πάνω στο στρώμα προσροφητικού υλικού Chromosorb 106, ενός σωλήνα δειγματοληψίας. Τα αποτελέσματα και των δύο μετρήσεων φαίνονται στον Πίνακα 7.3., όπου τα εμβαδά της κάθε ουσίας έχουν υπολογιστεί από το εμβαδόν του κυριότερου ιόντος της στο φασματομέτρο μάζας. Αν και η μέτρηση δεν είχε σκοπό την απόλυτη ταύτιση των αποκρίσεων των δύο πειραμάτων, αυτή ήταν σχεδόν απόλυτη εκτός της κορυφής του τολουολίου, για το οποίο θα έπρεπε να είχε αυξηθεί ο χρόνος εκρόφησης.

Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα ελέγχου ποσοτικής απομάκρυνσης ουσιών από σωλήνα προσροφητικού υλικού. Α: Υγρή ένεση σε σύστημα και Β: Ένεση πάνω σε φύσιγγα και εκρόφιση στο σύστημα.

Ουσία	Εισαγόμενη μάζα /ng	Χρόνος έκλουσης / min	Κύριο Ιόν	Εμβαδόν ουσίας	
				A	B
Πεντάνιο	313	5,17	43	100 054	100 066
Εξάνιο	327	5,33	57	78 094	69 897
Προπανάλη-2	393	9,65	45	240 753	256444
Διχλωρομεθάνιο	663	8,73	49	155 266	172864
Βενζόλιο	435	9,22	78	278 967	266 290
Τολουόλιο	433,5	11,95	91	232 467	157 892

Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί ότι έγιναν διάφοροι εργαστηριακοί έλεγχοι του οργάνου, με προσομοιωμένες συνθήκες με αυτές του πεδίου ώστε να ελεγχθεί καθαρά ποιοτικά η ανίχνευση των ουσιών που έχουν τοποθετηθεί στα τεχνητά δείγματα. Ένας τέτοιος εργαστηριακός έλεγχος είναι η χρήση του τροποποιημένου δοχείου στατικής αραίωσης (Static Dilution Bottle) όπως αυτό προτάθηκε από τους McClennen et al (βλ. § 5.2.B), για την ανάλυση ενός μίγματος αερίου που περιείχε όλες τις ουσίες ελέγχου. Επίσης, δοκιμάστηκε η δειγματοληψία σε ένα κλειστό απαγωγό μέσα στον οποίο είχαν αφεθεί γεμάτα ποτήρια ζέσεως με τις πτητικές ουσίες ελέγχου, ώστε να δημιουργηθεί ένα βεβαρημένο περιβάλλον αέρα.

## **7.2. Οι μετρήσεις εκπνεόμενου αέρα**

Η εφαρμογή του συστήματος θερμικής εκρόφησης για τη μέτρηση των VOCs που απαντώνται στην ανθρώπινη εκπνοή υγιών ανθρώπων ήταν μέρος του ερευνητικού προγράμματος για τον εντοπισμό εγκλωβισμένων ανθρώπων σε περίπτωση σεισμού. Η δημοσίευση που παράχθηκε [95] δεν αφορούσε μόνο τις ουσίες σε εκπνεόμενο αέρα αλλά και τα VOCs από αίμα και ούρα, παράμετροι που δεν εξετάζονται στη παρούσα διατριβή. Μιας και πρόκειται για δημοσιευμένη εργασία αναφέρονται συνοπτικά οι ιδιαιτερότητες του project αυτού.

### **7.2.A. Δειγματοληψία**

Οι παγίδες προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πολυστρωματικού τύπου λόγω της μεγάλης γκάμας VOCs που μπορούν να εμφανιστούν στην ανθρώπινη εκπνοή (βλ. επίσης § 4.4). Πρόκειται για σωλήνες 115 mm σε μήκος και 6 mm εξωτερικής διαμέτρου, με 300mg Carbograph 2, 200 mg Carbograph 1 και 125 mg Carbosieve-III. Οι εθελοντές των μετρήσεων, κατά το στάδιο της εκπνοής τους μετέφεραν τον αέρα σε σακούλες υλικού Tedlar των 5 L. Στη συνέχεια ο αέρας μεταφερόταν στις παγίδες προσροφητικού υλικού με τη βοήθεια μιας αντλίας δειγματοληψίας αερίων (VSS-1, A.P. Buck).

### **7.2.B. Συνθήκες ανάλυσης**

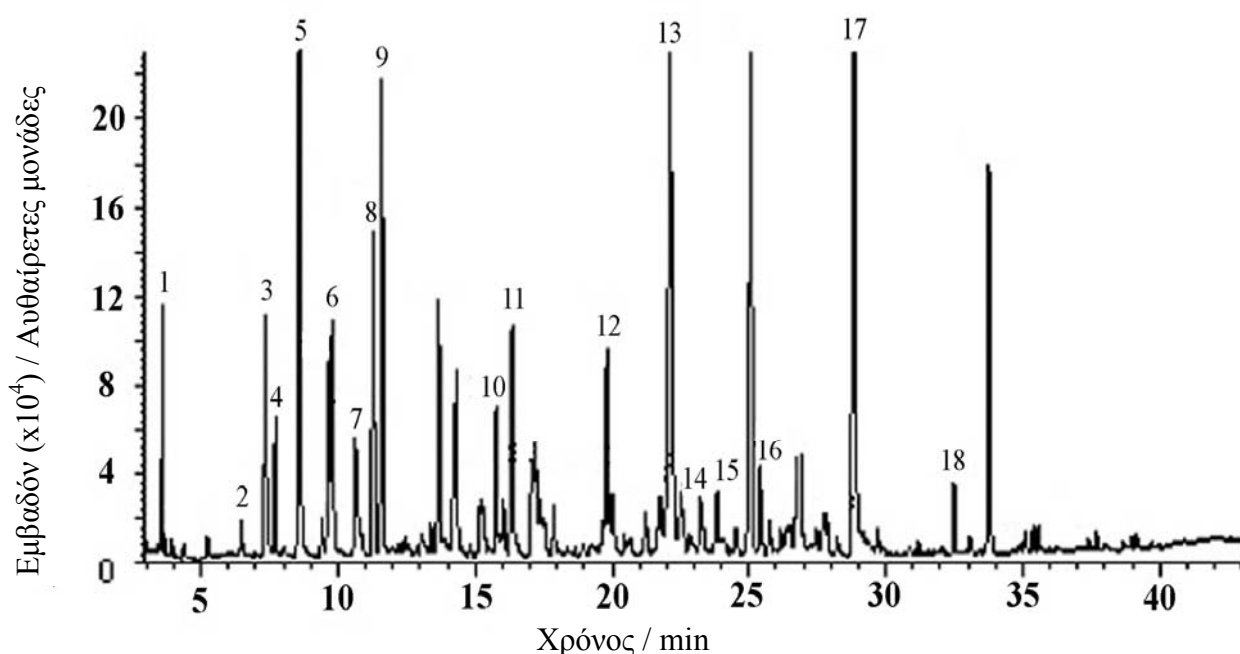
Το σύστημα θερμικής εκρόφησης χρησιμοποιούσε θερμοκρασία εκρόφησης αλλά και θερμοκρασία του Connection Block αυτή των 200°C. Η ροή εκρόφησης ήταν 30 mL min<sup>-1</sup> και η διάρκειά της 20 min. Η θέρμανση της ψυχρής παγίδας διαρκούσε 20 s και γινόταν με κλειστό το splitter για βελτίωση της ικανότητας ανίχνευσης του συστήματος. Η χρωματογραφική στήλη του αερίου χρωματογράφου ήταν μια SPB-624 της Supelco με χαρακτηριστικά: 60 m μήκος, 0,25 mm εσωτερική διάμετρο και 1,4 μm πάχους φιλμ πληρωτικού υλικού. Η πίεση του συστήματος και συνεπώς η πίεση στην αρχή της χρωματογραφικής στήλης ήταν 25 psi. Ο θερμοπρογραμματισμός του φούρνου του GC ήταν ο εξής: 35°C αρχική, άνοδος θερμοκρασίας στους 180°C με

ρυθμό  $4^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , διατήρηση για 20 min. Το φασματόμετρο μάζας λειτουργούσε σε full scan mode σε περιοχή μαζών 42-350 amu.

### 7.2.Γ. Μέθοδος ποσοτικοποίησης

Η μέθοδος ποσοτικοποίησης που επιλέχθηκε σε αυτή την ομάδα μετρήσεων ήταν αυτή του εσωτερικού προτύπου, όπως ακριβώς έχει περιγραφεί στη παράγραφο 5.2.Γ. Το εσωτερικό πρότυπο που επιλέχθηκε είναι το πενταδευτεριωμένο χλωροβενζόλιο, το οποίο εισάγεται πάνω στο στρώμα του προσροφητικού υλικού των σωλήνων, σε όγκο του 1  $\mu\text{L}$ , πριν χρήση τους στη δειγματοληψία. Η συγκέντρωση του μεθανολικού διαλύματος του εσωτερικού προτύπου ήταν  $50 \text{ nmol L}^{-1}$  και συνεπώς η ισοδύναμη συγκέντρωση στον όγκο δειγματοληψίας των 5 L υπολογίζεται ως:  $10 \text{ nmol L}^{-1}$ .

Ένα τυπικό χρωματογράφημα σε Total Ion Current μιας τέτοιας ανάλυσης φαίνεται στο Σχήμα 7.7.



Σχήμα 7.7: Τυπικό χρωματογράφημα ανθρώπινου εκπνεόμενου αέρα. Ουσίες που ανιχνεύθηκαν: 1- χλωρομεθάνιο, 2- πεντάνιο, 3-ισοπρένιο, 4-αιθανόλη, 5-ακετόνη, 6-2-μέθυλο πεντάνιο, 7- 3-μέθυλο-πεντάνιο, 8- 2-μέθυλο πεντένιο, 9- εξάνιο, 10- 2-μέθυλο εξάνιο, 11- 3-μέθυλο εξάνιο, 12- οξικό οξύ, 13- 4-μέθυλο επτάνιο, 14- 1,2-διμέθυλο-trans-κυκλοεξάνιο, 15- τολουόλιο, 16- 2,4-διμέθυλο επτάνιο, 17- d5-χλωροβενζόλιο (ISTD), 18-a-πινένιο.



## 7.2.Δ. Αποτελέσματα

Από τις αναλύσεις των εθελοντών ανιχνεύθηκαν 63 διαφορετικά VOCs στις οποίες ενώσεις συμπεριλαμβάνονταν υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, κετόνες, αλδεΐδες, εστέρες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, αρωματικά και ετεροκυκλικά. Από το σύνολο αυτών των ουσιών 13 βρέθηκε να αποτελούν ένα κοινό πυρήνα σε όλους τους ανθρώπους με επί τοις εκατό εμφάνιση πάνω από 80 στο σύνολο των εθελοντών, οι οποίες φαίνονται και στον πίνακα 7.4, μαζί με τις μέσες συγκεντρώσεις τους στην ανθρώπινη εκπνοή.

Πίνακας 7.4: Ο βασικός πυρήνας VOCs που ανιχνεύθηκαν σε εκπνεόμενο αέρα

Ουσία	Ενδεικτική μέση συγκέντρωση/ nmol L <sup>-1</sup>	% Εμφάνιση
Ακετόνη	11,7	100
Πεντάνιο, 2-μέθυλο	6,81	100
Εξάνιο	6,22	100
Ισοπρένιο	3,91	100
Πεντένιο 1, 2-μέθυλο	3,16	100
Εξάνιο, 3-μέθυλο	1,99	100
Μεθάνιο, χλώρο-	1,39	93
Βενζόλιο	1,35	93
Επτάνιο, 2,4-διμέθυλο	1,07	93
Εξάνιο, 2-μέθυλο	0,98	87
Ακεταλδεΐδη	0,92	93
Εξάνιο, 2,3-διμέθυλο	0,56	87
Α-πινένιο	0,05	87

Ο παραπάνω πυρήνας των VOCs του πίνακα 7.4. μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως η αρχική εκτίμηση του ανθρώπινου χημικού «αποτυπώματος», ώστε να μπορεί να αποτελέσει βάση για τον εντοπισμό εγκλωβισμένων ανθρώπων σε ερείπια σεισμών. Επιπροσθέτως, τα VOCs που μετρήθηκαν από το αίμα και τα ούρα μπορούν να υποβοηθήσουν την διαδικασία της ανίχνευσης. Τέλος τονίζεται στα αποτελέσματα της δημοσίευσης ότι αυτά εξάχθηκαν από χρονοβόρες εργαστηριακές μεθόδους. Συνεπώς η εφαρμογή τεχνολογιών πεδίου που χρησιμοποιούν μεταφερόμενα ή φορητά όργανα είναι χρήσιμο να διερευνηθεί.

### **7.3. Οι μετρήσεις εκπομπών από την αποσύνθεση του ανθρώπινου σώματος**

Η εφαρμογή αυτή αποτελεί τη συνέχεια του ερευνητικού έργου πάνω στον επιτυχή εντοπισμό ανθρώπων σε ερείπια σεισμών. Η συνολική ερευνητική προσπάθεια του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής χημείας φυσικά ξεπερνά κατά πολύ τα στενά όρια της διατριβής αυτής. Μεταξύ άλλων, περιλαμβάνει και τις αναλύσεις για την ανίχνευση του χημικού υποβάθρου στη διαδικασία του εντοπισμού εγκλωβισμένων. Ένα μέρος αυτού του υποβάθρου μπορεί να αποτελέσουν και οι εκπομπές VOCs από την αποσύνθεση νεκρών.

#### **7.3.A. Πειραματικές παράμετροι**

Η δειγματοληψία των VOCs έγινε από τον αέρα γύρω από το σώμα το οποίο βρισκόταν σε ένα κλειστό σωματικό σάκο. Η μεταφορά των VOCs προς το σωλήνα δειγματοληψίας επιτεύχθηκε με την εισαγωγή ενός σωλήνα τεφλόν μέσα στο σάκο και με τη βοήθεια αντλίας αερίων. Ο συνολικός όγκος δειγματοληψίας ήταν 5 L.

Από την πλευρά του οργάνου θερμικής εκρόφησης αλλά και του GC/MS οι λειτουργικές παράμετροι ήταν πανομοιότυποι με αυτούς της εφαρμογής των VOCs σε ανθρώπινη εκπονή. Επίσης η ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου.

#### **7.3.B. Αποτελέσματα**

Στην εφαρμογή αυτή ανιχνεύθηκαν πάνω από 30 διαφορετικά VOCs να βρίσκονται στην αέρια φάση του σωματικού σάκου, για μια χρονική περίοδο ως 24 h. Παρόμοια με την πρώτη εφαρμογή εντοπίστηκε ένας πυρήνας ουσιών όπως η αιθανόλη, η ακετόνη, το διμέθυλοσουλφίδιο, το μεθυλοβενζόλιο, το οκτάνιο, η βουτανόνη-2, το μέθυλοαιθύλοσουλφίδιο, το διμεθυλοτρισεσουλφίδιο και τα 3 ξυλόλια (όρθο, μέτα και πάρα). Εκτός αυτών ανιχνεύθηκαν και ανόργανα αέρια όπως τα CO<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub> και H<sub>2</sub>S τα οποία μετρήθηκαν με άλλες τεχνικές εκτός της θερμικής εκρόφησης [96].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

---

---

### ΕΠΙΛΟΓΟΣ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

---

Στο κεφάλαιο αυτό, που ολοκληρώνει το κείμενο της διδακτορικής διατριβής, συνοψίζονται τα δεδομένα για την αναλυτική συσκευή και παρουσιάζεται το είδος των μελλοντικών εφαρμογών, τις πιθανές κατασκευαστικές βελτιώσεις σε μια επόμενη έκδοσή του. Επίσης παρουσιάζεται και μια σύντομη μελέτη για πιθανά τεχνικά χαρακτηριστικά που θα το έκαναν να μπορεί να μεταφερθεί στο πεδίο.

#### **8.1. Το σύστημα θερμικής εκρόφησης από την αναλυτική του πλευρά – Αξιολόγηση**

Οι δοκιμές απόδοσης αλλά και οι εφαρμογές του συστήματος, έδειξαν ότι πρόκειται για μια αναλυτική συσκευή της οποίας οι τεχνικές προδιαγραφές αλλά και η απόδοση της δεν υπολείπονται σημαντικά από αυτές των εμπορικά διαθέσιμων συστημάτων, αν και βέβαια η κατασκευή δεν είχε το σκοπό να τις ανταγωνιστεί σε εμπορικό επίπεδο.

Από πλευράς προδιαγραφών σημαντικό είναι ότι φέρει δευτερογενή κρουογενική παγίδα για επανεστίαση των ουσιών, που εκροφούνται από τις παγίδες ενεργοποιημένου άνθρακα. Επίσης είναι ικανή η ρύθμιση της ροής εκρόφησης και αυτή η ροή είναι ανεξάρτητη από την αναλυτική ροή μέσα από την στήλη του GC/MS. Αυτό σημαίνει ότι η κατασκευή είναι ικανή να εκτελέσει διαχωρισμό της ροής εκρόφησης ή εν γένει της αρχικής ροής ηλίου μέσα από το σύστημα, με το ένα μέρος της να εισέρχεται προς τη στήλη και το άλλο να απομακρύνεται (vent). Μάλιστα ο λόγος διαχωρισμού μπορεί να φτάσει και το 450:1, στο παράδειγμα που χρησιμοποιείται όλη η ροή ηλίου που μπορεί να «προσφέρει» στο σύστημα ο pressure regulator (450 mL/min) και η αναλυτική ροή του συστήματος είναι 1 mL/min. Εκτός

αυτών, το σύστημα έχει πολύ μικρό εμβαδόν βάσης ( $39 \text{ cm}^2$ ) και συνεπώς μπορεί να σταθεί στο πάνω μέρος ενός αέριου χρωματογράφου, άρα δεν απαιτεί πρόσθετο χώρο πάγκου. Είναι από μόνο του ένα αξιόπιστο σύστημα εισαγωγής και δεν απαιτεί την κατάληψη χρωματογραφικού εισαγωγέα, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο τις λειτουργικές δυνατότητες του αέριου χρωματογράφου. Με την τοποθέτηση του πάνω στον αέριο χρωματογράφο, δεν απαιτεί θερμαινόμενες γραμμές μεταφοράς διασύνδεσης, άρα εξαλείφει πιθανά στάδια συμπυκνώσεων ή αποικοδομήσεων ουσιών.

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των παγίδων που μπορεί να δεχθεί καλύπτουν τα συνήθη των εμπορικά διαθέσιμων, με το μήκος τους να μπορεί να φτάσει ως και τα 210 mm. Η διάσταση που δεν μπορεί να αλλάξει είναι αυτή της εξωτερικής τους διαμέτρου, λόγω των τυποποιημένων συνδέσεων στο Thermal Desorption Block τυποποίησης 1/4" Swagelock. Η επιτυγχανόμενη θερμοκρασία εκρόφησης ή και conditioning, ελέγχθηκε ότι μπορεί να καλύπτει το σύνολο των διαθέσιμων προσροφητικών υλικών που φτάνει ως τους  $350^\circ\text{C}$ , με τη μόνη εξαίρεση αυτή του υλικού Sphero carb που χαρακτηρίζεται από θερμοκρασία εκρόφησης των  $390^\circ\text{C}$  και αναγέννησης των  $400^\circ\text{C}$ .

Η κρυογενική παγίδα αποδείχθηκε ότι μπορεί να κατακρατήσει ουσίες που περιλαμβάνονται στη κατηγορία των Ultra-VOCs, απλά σε ότι αφορά τη χρήση της θα πρέπει να υπολογισθεί το λειτουργικό κόστος της συχνής της αλλαγής, περίπου κάθε 30 με 40 κύκλους εκρόφησης. Είναι γεγονός ότι ακόμη και για την AT-Q PLOT στήλη, με μέγιστη θερμοκρασία τους  $350^\circ\text{C}$ , παρατηρήθηκε σημαντικότερη φθορά στη κάλυψη της τετηγμένης πυριτίας και όχι στο πορώδες προσροφητικό υλικό, γεγονός που επιβεβαιώνεται από το σχεδόν μηδενικό bleeding στο αναλυτικό σύστημα. Η κατανάλωση υγρού αζώτου ήταν περίπου ανάλογη ενός 30 L δοχείου Dewar ανά δύο εργαστηριακές μέρες συνεχούς λειτουργίας. Αν ένας πλήρης κύκλος που περιλαμβάνει: εκρόφηση & παγίδευση, εισαγωγή, χρωματογραφικός διαχωρισμός και προετοιμασία για το επόμενο δείγμα ήταν της τάξης των 70-80 min, με αποτέλεσμα των ανάλυση 5 με 6 δειγμάτων την ημέρα, το σύστημα απαιτεί περίπου 2 με 2,5 L υγρού αζώτου. Φυσικά το περισσότερο υγρό άζωτο καταναλώνεται για την ψύξη των σωληνώσεων από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος παρά για τη ψύξη της κρυογενικής παγίδας.

Πρόκειται για ένα όργανο που παρουσιάζει ευαισθησία συμβατή με τις πρότυπες μεθόδους διεθνών οργανισμών όπως η EPA, ενώ από τις αναλύσεις εκπνεόμενου αέρα φάνηκε ότι μπορεί να εντοπίσει VOCs σε επίπεδο nmol. Τονίζεται ξανά ότι η

προδιαγραφή «ευαισθησία» αναφέρεται σε ποσότητα ουσίας (nmol) μιας και ο τρόπος συλλογής του περιβαλλοντικού αέρα, μπορεί να γίνει με διαφορετικούς όγκους δειγματοληψίας. Αν υποτεθεί ότι αναλύεται μια ουσία με μοριακό βάρος 100, το 1 nmol της ανά π.χ. 10 L δειγματοληψίας αέρα, καταλήγει σε μια συγκέντρωση: 100 ng / 10 L ή 10 ng / L (10 ng αναλυόμενης ουσίας ανά λίτρο αέρα).

Ο έλεγχος του οργάνου έχει κατασκευασθεί έτσι ώστε να απαιτούνται τα λιγότερα ηλεκτρονικά και μεμονωμένοι ρυθμιστές και το σύνολο των λειτουργιών έχει περάσει προς το μέρος του ηλεκτρονικού υπολογιστή. Δηλαδή, διαθέτει υψηλό επίπεδο αυτοματισμού από το λογισμικό λειτουργίας και ταυτόχρονα παρουσιάζει εύκολη επεκτασιμότητα των φάσεων και ρυθμίσεων λειτουργίας, λόγω του γεγονότος ότι απαιτεί μόνο αναβάθμιση του ίδιου του λογισμικού και όχι ρυθμιστών, ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών κυκλωμάτων.

Η χρήση του για οποιαδήποτε νέα μελλοντική εφαρμογή κατ' αρχάς δεν εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του οργάνου. Σε οποιαδήποτε εφαρμογή που θα αφορά τη δειγματοληψία πτητικών οργανικών ενώσεων στο πεδίο, η πρώτη διεργασία που λαμβάνει χώρα είναι η δειγματοληψία με παγίδες προσροφητικού υλικού. Οποιοσδήποτε χρήστης που θα καταστρώσει μια αναλυτική μέθοδο θα πρέπει να επιλέξει προσεκτικά το είδος του προσροφητικού υλικού που είναι καταλληλότερο όχι μόνο για τις ουσίες που αναμένονται στο πεδίο αλλά και για τις συνθήκες δειγματοληψίας. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η πιθανή εφαρμογή για την ανίχνευση οργανικών ουσιών που περιέχουν θείο σε πολύ χαμηλές ποσότητες, η οποία απαιτεί ειδικού τύπου προσροφητικό υλικό. Είναι χαρακτηριστικό ότι στην εφαρμογή του εκπνεόμενου αέρα δεν ανιχνεύτηκαν τέτοιες ουσίες μιας και είχαν επιλεγθεί προσροφητικά υλικά με ικανότητες κατακράτησης υδρογονανθράκων και οξυγονωμένων υδρογονανθράκων. Ενώ στην περίπτωση των VOCs από τη σωματική αποσύνθεση αυτές βρέθηκαν, ακόμη και αν χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια προσροφητικά υλικά, μιας και συγκέντρωσή τους ήταν, όπως αναμενόταν, σε πολύ υψηλά επίπεδα.

Σε ότι αφορά τις συνθήκες δειγματοληψίας και πάντα σε συνάρτηση με το είδος του προσροφητικού υλικού, ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στη παρουσία υψηλού ποσοστού υγρασίας, παράμετρος που αναφέρεται πολύ συχνά στη βιβλιογραφία. Αν η αρχική μελέτη επιλογής προσροφητικών υλικών υπέδειξε τη χρήση μικρόκοκκου και υδρόφιλου, πολικού υλικού (π.χ. Carboxen) για την ανίχνευση εξαιρετικά πτητικών ή πολικών οργανικών ενώσεων, υπάρχει περίπτωση αυτό να μην ενδείκνυται τελικά όταν η σχετική υγρασία του αέρα ξεπερνά το 90%. Αν ο χρήστης

του οργάνου θα πρέπει να μειώσει τον όγκο δειγματοληψίας σε λιγότερο του 1 L, ή ακόμη και στα 500 mL περιβαλλοντικού αέρα, ίσως θα ήταν προτιμότερο να αφαιρέσει τα πολικά προσροφητικά υλικά, μειώνοντας την ευαισθησία της μεθόδου στα Ultra-VOCs παρά να μειώσει τη συνολική ευαισθησία στο σύνολο των ουσιών που ζητά να ανιχνεύσει. Τέλος θα πρέπει να τονιστεί ότι στη παρούσα μορφή το όργανο δεν είναι κατάλληλο για τη μέτρηση ανόργανων αερίων του αέρα όπως τα NO<sub>x</sub>, το CO<sub>2</sub>, το H<sub>2</sub>S και το SO ή SO<sub>2</sub>. Συνεπώς οι εφαρμογές του θα πρέπει να παραμείνουν στη περιοχή της οργανικής ανάλυσης.

## 8.2. Λειτουργικές βελτιώσεις σε πιθανή επόμενη μελλοντική έκδοση

Το σύστημα που περιγράφεται στην εργασία αυτή έχει αναπόφευκτα το χαρακτήρα του πρωτοτύπου, φέροντας όλες τις πιθανές «παιδικές αρρώστιες του» ειδικά σε μέρη του που δεν δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση κατά το στάδιο του σχεδιασμού ή της υλοποίησης. Είναι δεδομένο ότι ακόμη και στην εκκίνηση της πραγματοποίησης του, ότι θα επιδεχόταν βελτιώσεις στα υλικά και τη λειτουργία του, μετά την ολοκλήρωση του. Το πιο εύκολο τέτοιο παράδειγμα είναι ο νέος σχεδιασμός του φορέα των συστατικών του (σασί) από τη χειροποίητη μορφή του σε κάποια πιο «βιομηχανικού» τύπου. Αν αναλογισθούμε ότι όλες οι τρύπες και οι αυλακώσεις στο σασί έγιναν με τη χρήση απλών εργαλείων όπως ένα τρυπάνι, η νέα κατασκευή του σε κάποιο εξειδικευμένο προμηθευτή του εκτός της βελτίωσης της αισθητικής εικόνας θα μείωνε τις ανοχές τοποθέτησης των συστατικών του συστήματος.

### 8.2.A. Βελτιώσεις Thermal Desorption Block

Η σημαντικότερη βελτίωση που επιδέχεται το τμήμα της θερμικής εκρόφησης είναι η χρήση άλλης θερμαντικής αντίστασης. Προτείνεται να τοποθετηθεί αντίσταση μεγαλύτερης ισχύος ώστε το block να μπορεί να φτάσει σε θερμοκρασία των 400°C αλλά και να μειωθεί ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει στη λειτουργική του θερμοκρασία. Η ιδανικότερη περίπτωση είναι να βρεθεί μια θερμαντική αντίσταση που έχει δυναμικό λειτουργίας αυτό των 24 V DC και όχι αυτό των 220 V AC της

υφιστάμενης αντίστασης, για το λόγο της προστασίας του ίδιου του χρήστη, έστω και στην απίθανη περίπτωση της διαρροής ρεύματος.

Οι διαστάσεις του block είτε αυτό είναι το εμπρός ή το πίσω θα μπορούσαν να μείνουν οι ίδιες και όχι να μειωθούν, γιατί η αυξημένη θερμική αδράνεια του συστήματος δεν είναι κατ' ανάγκη αρνητικό χαρακτηριστικό για ένα στέλεχος σταθερής θερμοκρασίας, ώστε να απορροφούν οποιεσδήποτε χρονικές αλλαγές στις συνθήκες, π.χ. άνοιγμα ή κλείσιμο του υγρού αζώτου του συστήματος. Αν είναι να προταθεί μια αλλαγή στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του block, αυτή θα ήταν η παραπάνω διάνοιξη της εσοχής στο κάτω μέρος του πίσω μέρους ώστε να γίνεται ευκολότερος ο χειρισμός από το χρήστη του *nut* που δένει το σωλήνα θερμικής εκρόφησης στο *union*. Είναι γεγονός ότι τότε η αλλαγή της φύσιγγας θα μπορούσε να γίνει ταχύτερα.

Στη περίπτωση που γινόταν ανασχεδιασμός στο σασί αυτό θα βοηθούσε τη καλύτερη μετακίνηση του block υποστήριξης του χρωματογραφικού εισαγωγέα στη διεύθυνση πάνω ή κάτω, κίνηση που σε αυτή την έκδοση του συστήματος έβρισκε αντίσταση στις αυλακώσεις. Επίσης, πιθανή θα ήταν η προσαρμογή ενός ανεμιστήρα ο οποίος θα υποβοηθούσε τη ψύξη του block εκρόφησης. Τέλος μια σήμανση με μεταλλική ταμπέλα στο εμπρός μέρος με την ένδειξη «Προσοχή! Καυτές Επιφάνειες» ίσως να γλιτώσει τους χρήστες από μερικά απρόσεκτα καψίματα στα δάκτυλά τους.

### **8.2.B. Βελτιώσεις Cryo Trap Block**

Η κρυογενική παγίδα είτε σε σχήμα είτε σε υλικά αυτή καθ' αυτή δεν είναι ένα σημείο που επιδέχεται σημαντικές βελτιώσεις, ειδικά μετά από το σύνολο των δοκιμών πάνω σε αυτή. Οι μοναδικές μερικές αστοχίες που παρατηρήθηκαν κατά τη χρήση της ήταν στα μέρη που χρησιμοποιήθηκαν υλικά από πλαστικό και όχι από ανοξείδωτο χάλυβα. Ουσιαστικά παρατηρούνται απώλειες αζώτου, περισσότερο στην αέρια φάση, στη πλαστική σωλήνωση που φέρνει το υγρό άζωτο από το Dewar και στη σύνδεση της με το πρώτο ταυ ανοξείδωτου χάλυβα. Μικρές απώλειες υγρού αζώτου παρατηρήθηκαν επίσης και στα σφραγιστικά κομμάτια τεφλόν στο σημείο που ο σωλήνας 1/16" της θέρμανσης της παγίδας προσαρμόζεται στα 2 ταυ της. Θα ήταν καλό τα μέρη από τεφλόν να αντικατασταθούν με περισσότερο σκληρά και θερμοανθεκτικά υλικού Vespel.

Μια άλλη βελτίωση που θα μπορούσε να γίνει πηγάζει από το γεγονός ότι η ψυχρή παγίδα είναι το μοναδικό σημείο του συστήματος που ο χειριστής δεν έχει έλεγχο πάνω στις λειτουργικές του παραμέτρους. Δηλαδή δεν μπορεί να ελέγξει τη θερμοκρασία της παγίδας είτε αυτή είναι (πολύ) κάτω του μηδενός (φάση “PURGE”) είναι αυτή είναι στους 300°C (φάση “INJECT”). Από τις δύο αυτές θερμοκρασίες κρισιμότερη είναι αυτή όταν το μέρος αυτό του οργάνου ψύχεται, ειδικά αν χρησιμοποιείται ψυχρή παγίδα τύπου PLOT η οποία μπορεί να λειτουργήσει αποδοτικότερα και π.χ. στους -60°C και συνεπώς δεν απαιτείται η εντονότερη ψύξη κοντά στο σημείο ζέσεως του υγρού αζώτου, δηλαδή -196°C. Στον σχεδιασμό του οργάνου, που παρουσιάζεται σε αυτή τη διατριβή, η εισαγωγή ενός θερμοστοιχείου μέσα στην ίδια την ψυχρή παγίδα δεν πραγματοποιήθηκε για λόγους ταχύτητας κατασκευής και οικονομίας. Άλλωστε η αξιόπιστη μέτρηση τόσο χαμηλών θερμοκρασιών δεν μπορούσε να γίνει από θερμοστοιχεία τύπου Pt-100, με κεραμικό περίβλημα, αλλά από θερμοζεύγη τύπου K ή J. Αν είναι στο μέλλον να πραγματοποιηθεί αυτή η αναβάθμιση θα πρέπει να βρεθεί ένα ειδικού τύπου θερμοζεύγος πάρα πολύ λεπτό ώστε να χωρέσει στο χώρο της ψυχρής παγίδας, είτε φυσικά το περίβλημα της τριχοειδούς, μέσα στο οποίο ρέει το υγρό άζωτο, να μεγαλώσει τόσο ώστε να χωρέσει ένα τυπικό θερμοζεύγος. Επιπροσθέτως, αυτού του τύπου τα θερμοζεύγη δεν έχουν την ίδια γραμμική συμπεριφορά απόκρισης – θερμοκρασίας, όπως τα Pt-100 και συνεπώς η εφαρμογή τους θα απαιτήσει την αποθήκευση μη-γραμμικής συνάρτησης μετατροπής στο λογισμικό λειτουργίας του οργάνου.

### 8.2.Γ. Βελτιώσεις πνευματικών ρυθμιστών

Κατά τα στάδια των δοκιμών του συστήματος παρατηρήθηκε μια μικρή ιδιαιτερότητα λειτουργίας του, η οποία υπέδειξε μια μικρή δυσλειτουργία των υλικών που είχαν επιλεγεί. Σε αναλύσεις με ρυθμισμένη μια συγκεκριμένη πίεση λειτουργίας του οργάνου, οι χρόνοι ανάσχεσης των ουσιών ήταν μεγαλύτεροι, όταν ο splitter ήταν ανοικτός από αυτούς όταν η ένεση γινόταν σε splitless mode. Αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμιστής πίεσης στην έξοδο του split δεν χαρακτηριζόταν από την κατάλληλη αντίσταση στη ροή (restriction) με αποτέλεσμα, όταν ο splitter ήταν ανοικτός να υπάρχει μια πτώση πίεσης στο σύστημα, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να ρυθμιστεί αποδοτική η ροή μέσα από την αναλυτική στήλη. Είναι χαρακτηριστικό ότι στις



περισσότερες εφαρμογές ο ρυθμιστής αυτός ήταν επιλεγμένος στη θέση της μέγιστης αντίστασης και η ρύθμιση της ροής του συστήματος γινόταν περισσότερο από τη κεφαλή του συστήματος με το ρυθμιστή πίεσης. Παρ' όλα αυτά το ίδιο το σύστημα, ειδικά λόγω του γεγονότος ότι στις εφαρμογές του ο splitter ήταν κλειστός, λειτουργούσε αποδοτικά χωρίς να εμφανίζει αναλυτικά προβλήματα ρύθμισης ροής της αναλυτικής στήλης.

Οι βελτιώσεις που επιδέχεται το σύστημα πάνω στο θέμα του χειρισμού του φέροντος He είναι δύο: Ή η απλή αντικατάσταση του ρυθμιστή πίεσης ή ο συνολικός ανασχεδιασμός του splitter. Η πρώτη λύση είναι η πιο οικονομική και η πιο εύκολα πραγματοποιούμενη χωρίς να είναι αναγκαία η αγορά πρόσθετων εξαρτημάτων. Πάντως αν ο μελλοντικός χρήστης ζητά τη μηδενική πτώση πίεσης όταν ανοίγει ο splitter το σύστημα ρύθμισης θα πρέπει να περιλάβει μια τρίοδη ή δύο βαλβίδες ON/OFF ώστε η λογική του splitter να είναι του τύπου mainpass ή bypass, όπως αυτό ακριβώς εφαρμόζεται στους σύγχρονους εισαγωγείς split/ splitless. Αυτή η επέκταση μπορεί να γίνει σχετικά εύκολα γιατί η κάρτα ελέγχου και επικοινωνίας στον H/Y έχει ακόμη αρκετά ελεύθερα Digital Outputs, μέχρι τον αριθμό των 16 και συνεπώς απαιτείται μόνο η κατασκευή ενός ή δύο κυκλωμάτων με SSR και φυσικά η αγορά των βαλβίδων.

### **8.3. Τεχνικά χαρακτηριστικά ενός μελλοντικού οργάνου**

#### **Θερμικής εκρόφησης που θα μπορεί μεταφερθεί στο πεδίο.**

Η μεταφορά ενός αναλυτικού οργάνου στο πεδίο απαιτεί ειδικό σχεδιασμό και προδιαγραφές λόγω των ιδιοτεροτήτων λειτουργίας του μακριά από τις «ευκολίες» ενός εργαστηριακού χώρου. Ιδιαίτερη ανάλυση των προδιαγραφών αυτών και το τι έχει επιτευχθεί σε κινητά GC/MS, έχει γίνει στη παράγραφο 1.5.Γ. της διατριβής αυτής. Επιγραμματικά οι σημαντικότερες από αυτές είναι η όσο το δυνατόν μικρότερη κατανάλωση ενέργειας, η ελαχιστοποίηση βάρους και διαστάσεων, η ευκολία μεταφοράς και χειρισμών του αλλά και η δυνατότητα διεξαγωγής ταχύτατων αναλύσεων. Βέβαια, θα πρέπει να τονιστεί ότι ένα σύστημα θερμικής εκρόφησης δεν είναι ένας αυτόνομος αναλυτής αλλά ένα πρόσθετο τμήμα σε ένα κινητό GC/MS και

συνεπώς ο σχεδιασμός του θα πρέπει να λαμβάνει πάντα υπ' όψιν τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά και του βασικού αναλυτή.

Το πρώτο ερώτημα που τίθεται σε ένα σχεδιασμό «πεδίου» είναι η δυνατότητα της λειτουργίας μιας ψυχρής παγίδας. Από όσα έχουν ήδη αναφερθεί υπάρχουν δύο επιλογές: η χρήση θερμοηλεκτρικών στοιχείων Peltier ή κρυογενικού ρευστού, χωρίς καμία από τις δύο να είναι εύκολα εφαρμόσιμη. Τα στοιχεία Peltier είναι ικανά για την ψύξη ενός χώρου αλλά με το βασικότατο μειονέκτημα της σημαντικότητας αύξησης της ηλεκτρικής κατανάλωσης του οργάνου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η κατανάλωση ενέργειας πάνω από 150-200 W για ψύξη ενός χώρου στηλών υγρής χρωματογραφίας, στους 4°C και μάλιστα μετά την επίτευξη μόνιμων συνθηκών, σε χρωματογράφους μοντέλων 1100 και 1200 της εταιρείας Agilent Technologies. Εκτός αυτών η αποδοτική τους λειτουργία απαιτεί ένα σύστημα ανεμιστήρων για την απαγωγή της θερμότητας που δημιουργείται από το αντίθετο άκρο της ψύξης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ακόμη περισσότερο η ηλεκτρική κατανάλωση και ο όγκος του συστήματος.

Από την άλλη πλευρά η παρουσία ενός κρυογενικού όπως το υγρό άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα, δεν απαιτεί συστήματα ηλεκτρικής υποστήριξης. Τα περισσότερα συστήματα μετάγγισης και μεταφοράς στο όργανο έχουν χειροκίνητες βαλβίδες ON/OFF από όπου μπορεί να γίνει ο χειρισμός του ρευστού. Όμως η παρουσία ενός δοχείου Dewar ή μιας φιάλης που περιέχει υγρό άζωτο είναι δύσκολα συμβιβάσιμη με ένα φορητό ή μεταφερόμενο όργανο πεδίου, που χαρακτηρίζεται από υψηλή κινητικότητα. Για παράδειγμα ένα δοχείο Dewar, ανεξάρτητα από τις μεγάλες απώλειες υγρού αζώτου σε συνθήκες αυξημένης θερμοκρασίας πεδίου ή στη περίπτωση που υπάρχει άμεση πτώση ηλιακού φωτός, μπορεί να είναι 2 ή 3 φορές μεγαλύτερο από τον συνολικό όγκο που καταλαμβάνει ένα κινητό GC/MS. Επιπροσθέτως για τη παραμικρή μετακίνησή του θα απαιτεί την παρουσία ενός ακόμη χειριστή. Μια πιθανή εφικτή λύση είναι η χρήση μιας μικρής φιάλης CO<sub>2</sub>, με μικρή αυτονομία φυσικά, και μόνο σε ένα όργανο το οποίο θα μεταφέρεται από ένα μέσο όπως ένα αυτοκίνητο.

Η απουσία ενός μέρους του οργάνου που περιέχει ψυχρή παγίδευση, σημαίνει ότι το όργανο δεν θα φέρει τον κατάλληλο εξοπλισμό για επανεστίαση των ουσιών που εκροφούνται σταδιακά από τις παγίδες προσροφητικού υλικού. Πιθανότατα θα παρουσιάζει δυσλειτουργίες εισαγωγής των ουσιών σε οποιαδήποτε χρωματογραφική συσκευή ενός φορητού GC/MS, λόγω της μη παλμικής εισαγωγής των ουσιών στην

αναλυτική στήλη. Για την αντιστάθμιση αυτού του φαινομένου, όπως έχει παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία (βλ. § 2.4.B), απαιτείται η θερμική εκρόφηση να γίνεται όσο το δυνατόν ταχύτερα, ώστε αυτή να προσομοιάζει μια τυπική ένεση σε ένα αέριο χρωματογράφο. Θα μπορούσε να εφαρμοσθεί η πρωτότυπη λύση της θέρμανσης με επαγωγικό φαινόμενο Curie, όπως ακριβώς περιγράφεται στο θεωρητικό μέρος της διατριβής και στη βιβλιογραφία [63]. Είτε ο σχεδιασμός θα μπορούσε να μείνει στη «πεπατημένη» λύση του μανδύα και της θερμαντικής αντίστασης, με τη διαφορά ότι θα απαιτηθεί αξιοσημείωτη σμίκρυνση μεγέθους του block θερμικής εκρόφησης.

Η μείωση των φυσικών διαστάσεων της θερμικής εκρόφησης είναι κάτι που επιβάλλεται και από το αναγκαίο λειτουργικό χαρακτηριστικό της αυξημένης ταχύτητας των αναλύσεων που πρέπει να εκτελεί ένα σύστημα πεδίου. Γενικά η κινητικότητα, η δυνατότητα διεκπεραίωσης του συνόλου της ανάλυσης στο πεδίο είναι κάτι ασύμβατο με χρονοβόρες διεργασίες, όπως η εκτενής εκρόφηση μιας μεγάλης κλίνης προσροφητικού υλικού ή μια πολύ αργή δειγματοληψία. Μιας και το ίδιο το φαινόμενο της δειγματοληψίας με προσρόφηση έχει μια οροφή στη ροή δειγματοληψίας (βλ. Κεφ. 4) στα  $200 \text{ mL min}^{-1}$  η αυξημένη ταχύτητα των αναλύσεων θα πρέπει να επιτευχθεί με μείωση του όγκου δειγματοληψίας, παρ' όλη τη πιθανή μείωση της ευαισθησίας της μεθόδου. Πιθανότατα ο όγκος αυτός θα είναι μικρότερος του 1 L (απαιτούνται 5 min δειγματοληψίας στη μέγιστη ροή) ή ακόμη και της τάξης των 200 - 500 mL, για στάδιο προσρόφησης κάτω των 2,5 min.

Με την προϋπόθεση ότι είναι γνωστοί οι ασφαλείς όγκοι δειγματοληψίας για τις τυπικά εμπορικά διαθέσιμες παγίδες, οι οποίοι στις περισσότερες φορές ξεπερνούν τα 5 ή ακόμη και τα 10 L, η ίδια η παγίδα θα μπορεί να σμικρυνθεί σε περιεκτικότητα μάζας στερεού, σε τάξη μεγέθους 5 ή ακόμη και 10 φορές. Θα πρέπει να προσεχθεί όμως ιδιαίτερα ότι η σμίκρυνση μεγέθους των σωλήνων δειγματοληψίας θα σημαίνει και μείωση της εσωτερικής διατομής τους και συνεπώς αναμένεται να αυξηθεί και η ταχύτητα ροής του περιβαλλοντικού αέρα διαμέσου του σωλήνα. Όπως αναλύθηκε και στο Κεφάλαιο 4, η μεταβολή της γραμμικής ταχύτητας του αέρα διαμέσου της κλίνης μπορεί να μεταβάλει τόσο τον υπολογιζόμενο αριθμό Péclet, ώστε να αλλάξει το ελέγχον στάδιο της διεργασίας και συνεπώς η συνολική συμπεριφορά της δειγματοληψίας.

Τυπικές διαστάσεις μιας παγίδας προσροφητικού υλικού είναι μήκος 11 cm και εξωτερική διάμετρος 6 mm. Επίσης αν ληφθεί υπ' όψιν ότι το πάχος του γυαλιού είναι περίπου 0,5 mm, μπορεί να γίνει η παραδοχή ότι η εσωτερική διάμετρος

είναι 5 mm που συνεπάγεται εμβαδόν βάσης  $0,785 \text{ cm}^2$ . Με μια παροχή περιβαλλοντικού αέρα διαμέσου του γυάλινου αυτού σωλήνα των  $200 \text{ mL min}^{-1}$  η γραμμική ταχύτητα του ρευστού, έστω και χωρίς να υπολογισθεί η παρουσία του στερεού προσροφητικού είναι περίπου  $4,2 \text{ cm s}^{-1}$ . Με βάση την υπόθεση να κρατιέται πάντα σταθερή αυτή η γραμμική ταχύτητα, μπορεί να υπολογισθεί η ογκομετρική παροχή για διάφορες διαμέτρους σωλήνων δειγματοληψίας, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.1.

Επίσης, αν υποθεθεί ότι το μήκος τους θα μικραίνει αναλογικά με τη διάμετρο τους, μπορεί να υπολογισθεί ο εσωτερικός όγκος τους, άρα να γίνει μια πρόβλεψη για τη διαθέσιμη ποσότητα στερεού που μπορεί να περικλείουν, όπως εκφράζεται από τη γραμμή «Αναλογία όγκου, ως προς αυτό των 6 mm».

Σύμφωνα με το θεωρητικό μέρος της διατριβής αυτής ο ασφαλής όγκος δειγματοληψίας είναι απευθείας ανάλογος με την ποσότητα του προσροφητικού υλικού και έτσι μπορούν να υπολογισθεί το χρονικό διάστημα της δειγματοληψίας μέχρι τη λήψη αυτού του SSV, κάτω από τη παραδοχή ότι ο τυπικός σωλήνας έχει αυτόν των 5 L.

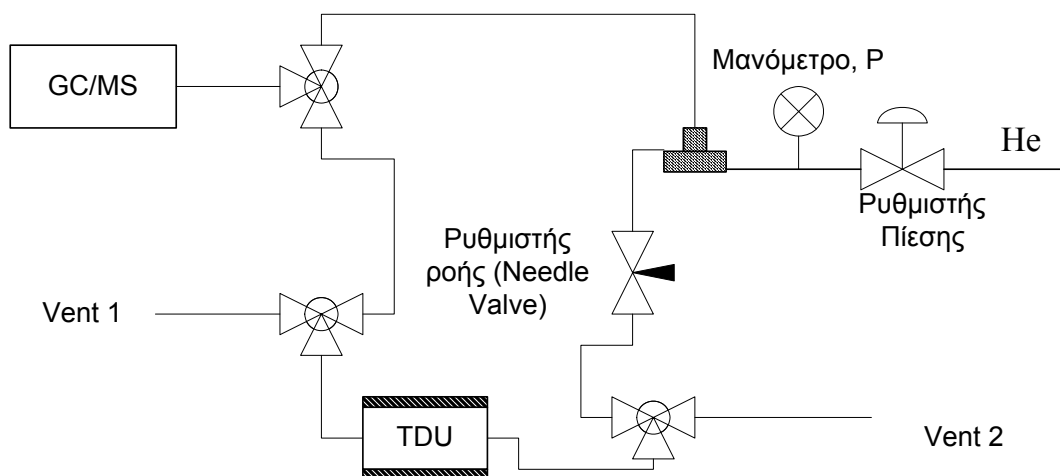
Πίνακας 8.1: Μελέτη σμίκρυνσης μεγέθους σωλήνων δειγματοληψίας με προσροφητικό υλικό

Διάμετρος/ mm	6	5	4,5	4	3,5	3	2
Εσωτερική διάμετρος/ mm	5	4,5	4	3,5	2,5	2	1
Εμβαδόν βάσης/ $\text{cm}^2$	0,785	0,503	0,385	0,283	0,196	0,126	0,031
Ογκομετρική Ροή / $\text{mL min}^{-1}$	200	127	97	71	49	32	8
Μήκος/ cm	11	9,2	8,3	7,3	6,4	5,5	3,7
Όγκος σωλήνα/ mL	8,64	4,61	3,17	2,07	1,26	0,69	0,12
Αναλογία όγκου ως προς αυτό των 6 mm	1	0,53	0,37	0,24	0,15	0,08	0,01
SSV/ mL	5000	2667	1838	1200	729	400	67
Χρόνος δειγματοληψίας/ min	25	21,1	18,9	16,8	14,7	12,6	8,42

Συμπερασματικά, όσο μικραίνουν οι διαστάσεις των σωλήνων τόσο μπορεί να συμπιεστεί η διάρκεια της δειγματοληψίας μέχρι τον SSV, πάντα όμως λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι πιθανότατα οι σωλήνες με εξωτερική διάμετρο 3 ή 2 mm, χαρακτηρίζονται από πολύ μικρό SSV, με αποτέλεσμα να μην συνίσταται η χρήση τους.

Αν υποθεθεί η χρήση του σωλήνα με εξωτερική διάμετρο 3,5 mm και μήκος 64 mm, ο όγκος που καταλαμβάνει είναι της τάξης του 15% μικρότερος από αυτό των εμπορικών προσροφητικών παγίδων. Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται μικρότερος μανδύας για τη θέρμανση του και συνεπώς μικρότερη κατανάλωση ενέργειας, όταν εφαρμοσθεί σε ένα φορητό όργανο. Αν μάλιστα γίνει κάποια ειδική κατασκευή με καμπύλα τμήματα η μάζα του μανδύα μπορεί να μειωθεί κάτω από το 10% από τη μάζα της ορθογώνιας γεωμετρίας της διατριβής αυτής. Μάλιστα με την εφαρμογή μόνωσης στην εξωτερική επιφάνεια του μανδύα για ελαχιστοποίηση των απωλειών θερμότητας, εκτιμάται ότι από τον παρόντα χρόνο προθέρμανσης των 8 – 10 min, μπορεί να επιτευχθεί μικρότερος του 1 min.

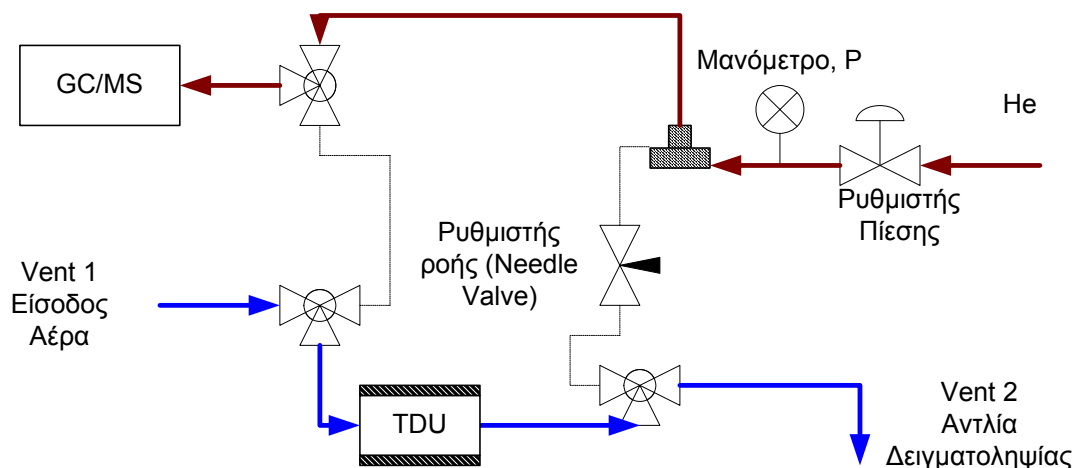
Επιπροσθέτως, για ακόμη μεγαλύτερη μείωση του χρόνου ανάμεσα στις αναλύσεις σε ένα κινητό όργανο θερμικής εκρόφησης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο ένας σωλήνας δειγματοληψίας σε ένα σύστημα on-line εκρόφησης - αναγέννησης - δειγματοληψίας. Έτσι και αλλιώς δεν είναι αναγκαία η συλλογή πολλών σωλήνων μιας και το ίδιο το αναλυτικό όργανο βρίσκεται στο πεδίο και εκτελεί τις αναλύσεις επί τόπου. Ο σχηματισμός του προτεινόμενου συστήματος φαίνεται στην εικόνα 8.1.



Εικόνα 8.1: Σχηματισμός συστήματος για την on-line προσρόφηση στο πεδίο ενός κινητού συστήματος θερμικής εκρόφησης (TDU).

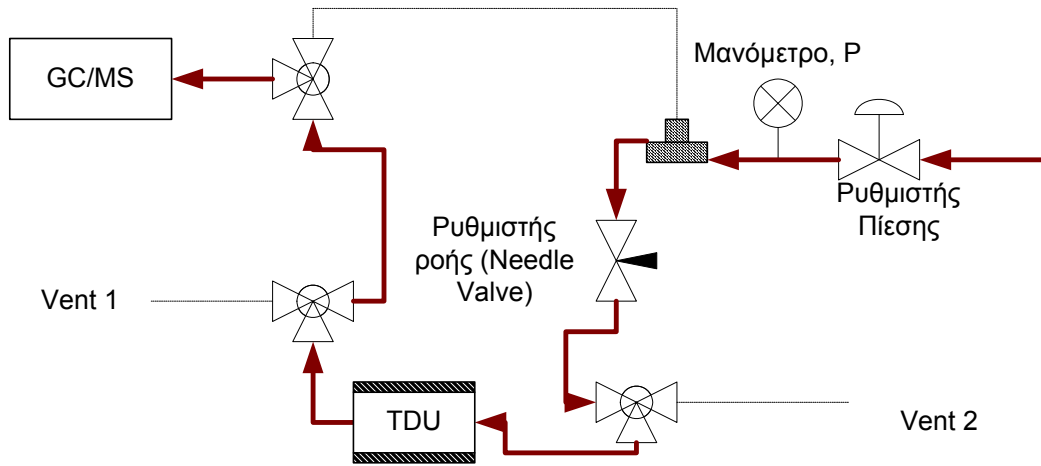
Το σύστημα θα περιλαμβάνει 3 τρίοδες βαλβίδες που θα μπορούν να κατευθύνουν τις ροές των αερίων του συστήματος που εκτός του φέροντος ηλίου περιλαμβάνουν και τον περιβαλλοντικό αέρα. Στις επόμενες εικόνες φαίνονται οι μεταγωγές αυτών των ροών ανάλογα με τη φάση λειτουργίας του οργάνου. Επίσης, το πνευματικό κύκλωμα περιλαμβάνει ένα ρυθμιστή πίεσης και ένα ρυθμιστή ροής.

Όταν ο σύστημα θερμικής εκρόφησης δειγματοληπτεί αέρα (Εικόνα 8.2), προσαρμόζεται στο Vent 2 η αντλία δειγματοληψίας και ο αέρας εισέρχεται από το Vent 1 (μπλε γραμμή). Από το ταυ μετά τη ρύθμιση πίεσης, παρέχεται το απαραίτητο ήλιο στο GC/MS (κόκκινη γραμμή). Πρακτικά το σύστημα χωρίζεται σε δύο διαφορετικά «κανάλια» αυτό του αναλυτικού οργάνου και αυτό της δειγματοληψίας.



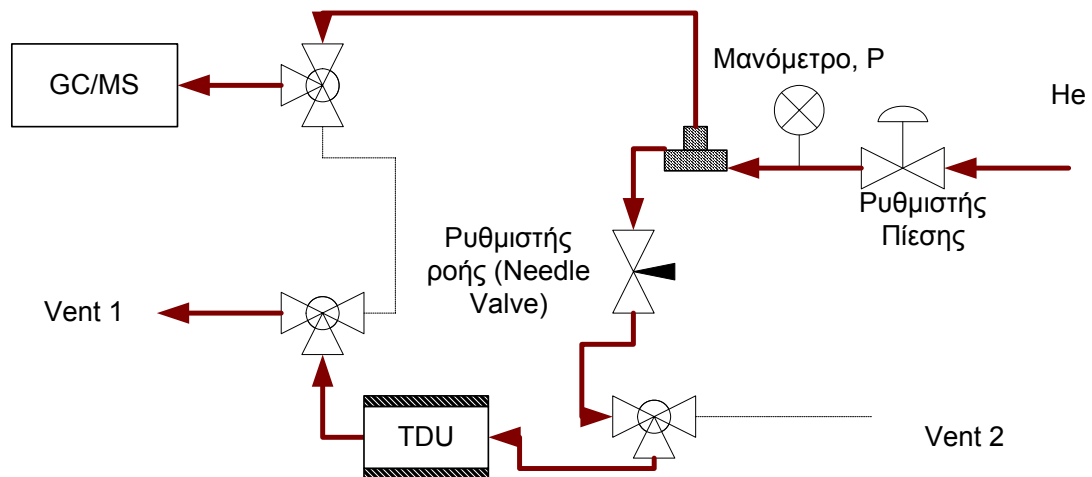
Εικόνα 8.2: Φάση δειγματοληψίας

Μετά την ολοκλήρωση της φάσης δειγματοληψίας γίνεται διασύνδεση των δύο καναλιών, με μεταφορά του ηλίου προς το TDU ώστε αυτό να μεταφέρει τις ουσίες που εκροφούνται από τη θερμή παγίδα προς το GC/MS. Φυσικά για να μην υπάρχει καμία απώλεια δείγματος οι τριόδες βαλβίδες λειτουργούν έτσι ώστε να μην υπάρχει καμία επικοινωνία του ρεύματος ηλίου με κάποιο Vent. Αν συγκριθεί η ροή διαμέσου του TDU κατά το στάδιο δειγματοληψίας (Εικόνα 8.2) με αυτή της εκρόφησης (Εικόνα 8.3) αυτές είναι αντίθετες, όπως ακριβώς είναι ο βέλτιστος τρόπος που αναφέρεται στη βιβλιογραφία (βλ. § 4.4).



Εικόνα 8.3: Φάση θέρμανσης της παγίδας και μεταφοράς των ουσιών προς το GC/MS.

Επίσης, μπορεί να εξασφαλισθεί και φάση λειτουργίας αναγέννησης της παγίδας, μέχρι να ολοκληρωθεί η χρωματογραφική ανάλυση, για να είναι το σύστημα έτοιμο για την επόμενη μέτρηση. Το ήλιο παρέχεται και στα δύο μέρη του συστήματος από τη διακλάδωση, κατά πρώτον στο GC/MS για να επιτευχθεί ο χρωματογραφικός διαχωρισμός αλλά και στο TDU για να γίνει το conditioning της σταθερής φύσιγγας. Το ήλιο που εξέρχεται από το TDU απλά απορρίπτεται στην ατμόσφαιρα από την έξοδο Vent 1.



Εικόνα 8.4: Φάση χρωματογραφικής ανάλυσης και conditioning του σωλήνα προσροφητικού υλικού για την επόμενη ανάλυση.

Ένα και ίσως το μοναδικό μειονέκτημα του παραπάνω σχεδιασμού είναι ότι το δείγμα, που θα είναι θερμό από το TDU περνά από τις δύο τρίοδες βαλβίδες, οπότε για να αποφευχθούν οι συμπυκνώσεις σε ψυχρά σημεία αυτές θα πρέπει να είναι θερμοστατούμενες, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την κατανάλωση ρεύματος του οργάνου.

Τέλος και σε ότι αφορά το μέρος διασύνδεσης με το υπόλοιπο αναλυτικό όργανο θα πρέπει να αναφερθεί ότι είναι δύσκολη οποιαδήποτε πρόβλεψη σχεδιασμού, μιας και τα κινητά GC/MS συνήθως φέρουν συστήματα εισαγωγής με διάφορους σχηματισμούς. Πάντως θα είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί ως block διασύνδεσης οποιοδήποτε θερμαινόμενο τμήμα που λειτουργεί ως εισαγωγέας του αέριου χρωματογράφου και να προσαρμοσθεί το τμήμα θερμικής εκρόφησης πάνω σε αυτό. Αυτή η λύση μπορεί να εφαρμοσθεί και στη περίπτωση που δεν υπάρχει καθόλου module αέριας χρωματογραφίας και χρησιμοποιείται μόνο ένα φασματόμετρο μάζας. Τότε η μέρος θερμικής εκρόφησης θα πρέπει να σχεδιαστεί ώστε να συνδέεται με το Heated Interface του MS, που αποτελεί και μέρος του εμπορικά διαθέσιμου οργάνου.



## 8.4. Συμπεράσματα

Το αντικείμενο της διατριβής είναι ο σχεδιασμός, η κατασκευή, η αξιολόγηση λειτουργίας και η εφαρμογή ενός συστήματος θερμικής εκρόφησης σε εξειδικευμένες αναλύσεις ανθρώπινου εκπνεόμενου αέρα.

Οι αναλύσεις πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds – VOCs) σε εκπνεόμενο αέρα και γενικότερα σε οποιασδήποτε μορφής περιβαλλοντικού αέρα, έχουν το χαρακτηριστικό ότι απαιτούν πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης, που ακόμη και οι πιο ευαίσθητες αναλυτικές τεχνικές όπως είναι η Αέρια Χρωματογραφία / Φασματομετρία Μάζας (GC/MS) δεν είναι ικανές να επιτύχουν με τη χρήση των τυπικών υπομονάδων τους εισαγωγής και ανίχνευσης δείγματος.

Η δειγματοληψία πτητικών οργανικών ενώσεων με χρήση σωλήνων προσροφητικών υλικών παρέχει το απαιτούμενο στάδιο προσυγκέντρωσης των περιεχομένων VOCs όγκων δειγματοληψίας αέρα, που είναι πολλαπλάσιοι σε σύγκριση με αυτούς που είναι συμβατοί με κλασσικούς εισαγωγείς σε συστήματα GC/MS. Οι σωλήνες προσροφητικών υλικών εκροφούνται στα αναλυτικά όργανα με μια υπομονάδα θερμικής εκρόφησης.

**Προϊόν της διατριβής** είναι ο σχεδιασμός, η κατασκευή και η αξιολόγηση λειτουργίας ενός νέου συστήματος θερμικής εκρόφησης και όχι η απλή χρήση ενός εμπορικά διαθέσιμου, το οποίο προσαρμόζεται σε υπάρχον GC/MS του εργαστηρίου Αναλυτικής και Ανόργανης Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

**Η επιλογή της κατασκευής του συστήματος** θερμικής εκρόφησης που προσαρμόζεται σε σύστημα GC/MS, εξυπηρετεί το σκοπό της δημιουργίας μελλοντικής τεχνογνωσίας, ώστε ο ίδιο το σύστημα θερμικής εκρόφησης να αποτελέσει τμήμα ενός συνολικού κινητού οργάνου που θα εκτελεί τις αναλύσεις επιτόπου.

**Το νέο σύστημα θερμικής εκρόφησης** δεν ανταγωνίζεται με τα εμπορικά διαθέσιμα συστήματα. Παρ' όλα αυτά τα τεχνικά του χαρακτηριστικά δεν μην υπολείπονται, έστω σημαντικά, από αυτά των αντίστοιχων εμπορικών.

**Ο σχεδιασμός** της υπομονάδας θερμικής εκρόφησης περιλαμβάνει: α) Τη βιβλιογραφική μελέτη του φαινομένου της προσρόφησης VOCs πάνω σε στρώμα προσροφητικού υλικού, β) την ανασκόπηση των προδιαγραφών των υπάρχοντων εμπορικά διαθέσιμων συστημάτων θερμικής εκρόφησης και γ) την επιλογή των

τεχνικών χαρακτηριστικών, των υλικών και των αυτοματισμών της νέας μονάδας, λαμβάνοντας υπ' όψιν τα χαρακτηριστικά του υπάρχοντος GC/MS, των κατασκευαστικών δυνατοτήτων του εργαστηρίου εκπόνησης της διατριβής αλλά και της εφαρμογής του στις μετρήσεις εκπνεόμενου αέρα.

**Η κατασκευή και η αξιολόγηση λειτουργίας** του συστήματος θερμικής εκρόφησης συμπεριλαμβάνει: α) Τη χρήση απλών χρωματογραφικών εξαρτημάτων, σύμφωνα με το στάδιο του σχεδιασμού και την υλοποίησή της κατασκευής β) τη διασύνδεσή του με το GC/MS γ) τη κατασκευή των αυτοματισμών και τη συγγραφή του λογισμικού ελέγχου του συστήματος δ) τη διενέργεια μιας σειράς ελέγχων του συστήματος για την εξασφάλιση της εντός προδιαγραφών λειτουργίας, οι οποίες προδιαγραφές έχουν τεθεί από διεθνείς οργανισμούς παραγωγής πρότυπων αναλυτικών μεθόδων, όπως η Environmental Protection Agency – EPA των ΗΠΑ.

**Τέλος, η συνδυασμένη τεχνική της θερμικής εκρόφησης και του GC/MS χρησιμοποιήθηκε για δύο πρωτότυπες εφαρμογές μέτρησης των πτητικών οργανικών ενώσεων που παράγονται από ανθρώπους.** Οι εφαρμογές εντάσσονται σε μια πολυετή ερευνητική προσπάθεια, εντοπισμού εγκλωβισμένων σε κτίρια στη περίπτωση σεισμού, που διενεργείται στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Ανόργανης Χημείας. Η πρώτη εφαρμογή αφορά την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των VOCs που απαντώνται στην εκπνοή υγιών ανθρώπων και η δεύτερη στην παρακολούθηση VOCs που παράγονται κατά τα πρώτα στάδια της αποσύνθεσης του ανθρώπινου σώματος.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1



ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΟΓΚΟΙ ΑΣΦΑΛΟΥΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ (SSV)

Υδρογονάνθρακες	
κ-Βουτάνιο	CSIII, C1000, Συνδυασμός 2 ή 3, Spherocarb (SSV 820 L)
κ-Πεντάνιο	CSIII, C1000, Συνδυασμός 2 ή 3, Spherocarb (SSV 30000 L), Chromosorb 106 (SSV 5.5 L)
κ-Εξάνιο	Carbopack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3, Chromosorb 106 (SSV 30 L)
Βενζόλιο	Carbopack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3, Chromosorb 106 (SSV 26 L), Tenax (SSV 6 L)
κ-Επτάνιο	Carbopack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3, Chromosorb 106 (SSV 160 L), Tenax (SSV 17L)
Τολουόλιο	Carbopack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3, Chromosorb 106 (SSV 80 L)
κ-Οκτάνιο	Carbopack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3, Chromosorb 106 (SSV 1000 L), Tenax (SSV 700L)
Αίθυλοβενζόλιο	Carbopack B, Tenax (SSV 180L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3, Chromosorb 106 (SSV 360L)
Ξυλόλια	Carbopack B, Tenax (SSV 300L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3, Chromosorb 106 (SSV 770L)
κ-Εννάνιο	Carbopack C/B, Tenax (SSV 700L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3, Chromosorb 106 (SSV 7000L)
Στυρόλιο	Carbopack C/B, Tenax (SSV 300L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Ισοπρόπυλοβενζόλιο	Carbopack C/B, Tenax (SSV 480L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
κ-Πρόπυλοβενζόλιο	Carbopack C/B, Tenax (SSV 850L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
1-μέθυλο-3-αίθυλο βενζόλιο	Carbopack C/B, Tenax (SSV 1000L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
1-μέθυλο-4-αίθυλο βενζόλιο	Carbopack C/B, Tenax (SSV 1000L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
1,3,5-τριμέθυλο βενζόλιο	Carbopack C/B, Tenax (SSV 1800L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3, Chromosorb 106 (SSV 2800L)
Μέθυλοστυρόλιο	Carbopack C/B, Tenax (SSV 1200L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Μέθυλο-2-αίθυλο βενζόλιο	Carbopack C/B, Tenax (SSV 1000L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
1,2,4-τριμέθυλο βενζόλιο	Carbopack C/B, Tenax (SSV 1800L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3

κ-Δεκάνιο	Carbopack C/B, Tenax (SSV 2100L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3, Chromosorb 106 (SSV 37000L)
1,2,3-τριμέθυλο βενζόλιο	Carbopack C/B, Tenax (SSV 1800L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
κ-Ενδεκάνιο	Carbopack C/B, Tenax (SSV 12000L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
κ-Δωδεκάνιο	Carbopack C, Tenax (SSV 63000), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Αλογονομένοι Υδρογονάνθρακες συμπεριλαμβανομένων των PCBs	
Διχλωρομεθάνιο	CSIII, C1000, Spherocarb (SSV 200L), Συνδυασμός 2 ή 3
1,2-δίχλωροαιθάνιο	CSIII, C1000, Chromosorb 106 (SSV 17L), Carbopack B, Tenax (SSV 5,4L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
1,1,1-τρίχλωροαιθάνιο	Spherocarb (SSV 8000L), Chromosorb 106 (SSV 8L), Carbopack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Τετραχλωράνθρακας	Chromosorb 106 (SSV 22L), Carbopack B, Tenax (SSV 6,2 L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Τριχλωροαιθυλένιο	Chromosorb 106, Carbopack B, Tenax (SSV 5,6L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
1,1,2-τρίχλωροαιθάνιο	Chromosorb 106, Carbopack B, Tenax (SSV 34 L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Τετραχλώρο αιθυλένιο	Chromosorb 106, Carbopack B, Tenax (SSV 48L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Χλωροβενζόλιο	Chromosorb 106, Carbopack B, Tenax (SSV 26L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
1,1,1,2-Τετραχλώρο αιθάνιο	Chromosorb 106, Carbopack B, Tenax (SSV 78L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
1,1,2,2-Τετραχλώρο αιθάνιο	Chromosorb 106, Carbopack B, Tenax (SSV 170L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Αλκοόλες	
Μεθανόλη	CSIII, C1000, Spherocarb (SSV 130L), Συνδυασμός 2 ή 3
Αιθανόλη	CSIII, C1000, Spherocarb (SSV 3500L), Συνδυασμός 2 ή 3
κ-Προπανόλη	Porapak N (SSV 20L), Chromosorb 106 (SSV 8L), Carbopack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Ισοπροπανόλη	Chromosorb 106 (SSV 44L), Carbopack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
κ-Βουτανόλη	Chromosorb 106 (SSV 50L), Carbopack B, Porapak N (SSV L), Tenax (SSV 5L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Ισοβουτανόλη	Chromosorb 106 (SSV 30L), Carbopack B, Tenax (SSV 2.8L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Οκτανόλη	Tenax (SSV 1400L), Carbopack C, Συνδυασμός 1 ή 3

Εστέρες και αιθέρες	
Οξικός μεθυλεστέρας	Chromosorb 106 (SSV 2.6L), Carbopack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Οξικός αιθυλεστέρας	Chromosorb 106 (SSV 20L), Carbopack B, Tenax (SSV 3,6L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Οξικός προπυλεστέρας	Chromosorb 106 (SSV 150L), Carbopack B, Tenax (SSV 18L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Οξικός ισοπροπυλεστέρας	Chromosorb 106 (SSV 75L), Carbopack B, Tenax (SSV 6L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Οξικός βουτυλεστέρας	Chromosorb 106 (SSV 730L), Carbopack B, Tenax (SSV 85L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Οξικός ισοβουτυλεστέρας	Chromosorb 106 (SSV 440L), Carbopack B, Tenax (SSV 130L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Μέθυλ-τερτ- βουτυλαιθέρας	Chromosorb 106 (SSV 6L), Carbopack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Οξικός-τερτ- βουτυλεστέρας	Chromosorb 106 (SSV 160L), Carbopack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Ακρυλικός μεθυλεστέρας	Chromosorb 106, Carbopack B, Tenax (SSV 6.5L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Ακρυλικός αιθυλεστέρας	Chromosorb 106, Carbopack B, Tenax (SSV 60L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Μεθόξυ αιθανόλη	Chromosorb 106, Carbopack b, Tenax (SSV 27L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Αιθόξυ αιθανόλη	Chromosorb 106 (SSV 75L), Carbopack B, Tenax (SSV 5L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Βουτόξυ αιθανόλη	Chromosorb 106, Carbopack B, Tenax (SSV 35L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Μεθόξυ προπανόλη	Chromosorb 106, Carbopack B, Tenax (SSV 13L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Οξικός μεθόξυ αιθυλεστέρας	Chromosorb 106 (SSV 860L), Carbopack B, Tenax (SSV 8L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Οξικός αιθόξυ αιθυλεστέρας	Chromosorb 106 (SSV 4000L), Carbopack B, Tenax (SSV 15L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Οξικός βυτόξυ αιθυλεστέρας	Chromosorb 106, Carbopack B, Tenax (SSV 150L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3

Αλδεϋδες και κετόνες	
Ακετόνη	CSIII, C1000, Chromosorb 106 (SSV 1,5L), Συνδυασμός 2 ή 3
Βουτανόνη-2	Chromosorb 106 (SSV 10L), Tenax (SSV 3,2L), Porapak N (SSV 50L), Carborack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
κ-Βουτανάλη	Chromosorb 106, Carborack B, Porapak N (SSV 50L), Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Μέθυλο ισοβούτυλο κετόνη	Chromosorb 106, Tenax (SSV 170L), Carborack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
3,5,5-τριμέθυλο κύκλοεξαν-2-όνη	Tenax (SSV 5600L), Carborack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Φουρφουράλη	Tenax (SSV 300L), Carborack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Διάφορα VOCs	
Ακετονιτρίλιο	Porapak N (SSV 3.5L), CSIII, C1000, Συνδυασμός 2 ή 3
Ακρυλονιτρίλιο	Porapak N (SSV 8L), Carborack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Προπανονιτρίλιο	Porapak N (SSV 11L), Carborack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Μαλεϊκός ανυδρίτης	Tenax (SSV 88L), Chromosorb 106, Carborack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Πυριδίνη	Tenax (SSV 8L), Porapak N (SSV 200L), Chromosorb 106, Carborack B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Ανιλίνη	Tenax (220L), Chromosorb 106, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Νιτροβενζόλιο	Tenax (SSV 14000L), Carborack C, Συνδυασμός 1 ή 3
Οξικό οξύ	Porapak N (SSV 50L), Carbotrap B, Συνδυασμός 1 ή 2 ή 3
Φαινόλη	Tenax (SSV 240L), Συνδυασμός 1

Οι σχηματισμοί των συνδυασμένων σωλήνων που αναφέρονται στον πίνακα είναι αυτοί που περιγράφονται στη σελίδα 117 της διατριβής.



ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΥΡΙΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΗΝ ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Προσροφητικό υλικό	Προσεγγιστική περιοχή πτητικότητας αναλυόμενων ουσιών	Μέγιστη θερμοκρασία / °C	Ειδική επιφάνεια / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Παραδείγματα αναλυόμενων ουσιών εφαρμογής
Carbotrap C Carbopack C Anasorb GCB2	n-C <sub>8</sub> ως n-C <sub>20</sub>	> 400	12	Άλκυλο βενζόλια και αλειφατικοί υδρογονάνθρακες στη περιοχή πτητικότητας.
Tenax TA	σ.ζ. 100°C ως 400°C n-C <sub>7</sub> ως n-C <sub>26</sub>	350	35	Αρωματικές ενώσεις εκτός του βενζολίου. Μη πολικές ενώσεις με σ.ζ. > 100°C και λιγότερο πτητικές πολικές ενώσεις με σ.ζ. > 150°C.
Tenax GR	σ.ζ. 100°C ως 450°C n-C <sub>7</sub> ως n-C <sub>30</sub>	350	35	Άλκυλο βενζόλια, PAHs αέριας φάσης και PCBs συν το σύνολο των ουσιών του Tenax TA.
Carbotrap Carbopack B Anasorb GCB1	(n-C <sub>4</sub> ) n-C <sub>5</sub> ως n-C <sub>14</sub>	> 400	100	Ευρεία περιοχή VOCs που συμπεριλαμβάνει κετόνες, αλκοόλες και αλδεΐδες με σ.ζ. πάνω από 75°C και όλες οι μη-πολικές ουσίες μέσα στην συγκεκριμένη περιοχή πτητικότητας. Επίσης φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες.
Chromosorb 102	σ.ζ. 50°C ως 200°C	250	350	Είναι κατάλληλο για μια μεγάλη περιοχή VOCs, συμπεριλαμβανομένων των οξυγονομένων και αλογονομένων υδρογονανθράκων με πτητικότητα μικρότερη του διχλωρομεθανίου.
Chromosorb 106	σ.ζ. 50°C ως 200°C	250	750	Κατάλληλο για ευρεία περιοχή VOC στη συγκεκριμένη περιοχή πτητικότητας. Επίσης κατάλληλο για οξυγονωμένες ουσίες.
Porapak Q	σ.ζ. 50°C ως 200°C n-C <sub>5</sub> ως n-C <sub>12</sub>	250	550	Κατάλληλο για μια ευρεία περιοχή VOCs συμπεριλαμβανομένων των οξυγονωμένων.
Porapak N	σ.ζ. 50°C ως 150°C n-C <sub>5</sub> ως n-C <sub>8</sub>	180	300	Επιλέγεται ειδικά για πτητικά νιτρίλια, το ακρυλονιτρίλιο, το ακετονιτρίλιο και το προπανονιτρίλιο. Επίσης είναι πολύ καλό για την πυριδίνη και τις πτητικές αλκοόλες.
Spherocarb	σ.ζ. -30°C ως 150°C n-C <sub>3</sub> ως n-C <sub>8</sub>	> 400	1 200	Κατάλληλο για πολύ πτητικές οργανικές ενώσεις όπως το διχλωρομεθάνιο, το αιθυλοοξειδίο, ο διθειάνθρακας. Επίσης είναι πολύ καλό για πολικά πτητικά όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη και η ακετόνη.
Carbosieve SIII Carboxen 1000 Anasorb CMS	σ.ζ. -60°C ως 80°C	400	800	Κατάλληλο για ultra VOCs, για πτητικές αλογονωμένες ουσίες και τα είδη φρέον.
Zeolite Molecular Sieve 13X	σ.ζ. -60°C ως 80°C	350		Χρησιμοποιείται ειδικά για το 1,3-βουταδιένιο και το υποξείδιο του αζώτου.
Coconut Charcoal	σ.ζ. -80°C ως 50°C	> 400	> 1 000	Χρησιμοποιείται σπάνια στη θερμική εκρόφιση το μεταλλικό του περιεχόμενο μπορεί να καταλύσει αντιδράσεις αποικοδόμησης των αναλυόμενων ουσιών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΥΡΙΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΗ ΧΡΗΣΗ

Προσροφητικό υλικό	Μέγιστη θερμοκρασία / °C	Υδρόφοβο	Θερμοκρασία και ροή για conditioning	Θερμοκρασία και ελάχιστη ροή για εκρόφηση	Προτεινόμενη παγίδα εστίασης (κρυογενική)
Carbotrap C Carbopack C Anasorb GCB2	> 400	Ναι	350°C και 100 mL min <sup>-1</sup>	325°C και 30 mL min <sup>-1</sup>	Tenax ή Carbopack C
Tenax TA	350	Ναι	330°C και 100 mL min <sup>-1</sup>	300°C και 30 mL min <sup>-1</sup>	Tenax
Tenax GR	350	Ναι	330°C και 100 mL min <sup>-1</sup>	300°C και 30 mL min <sup>-1</sup>	Tenax
Carbotrap Carbopack B Anasorb GCB1	> 400	Ναι	350°C και 100 mL min <sup>-1</sup>	325°C και 30 mL min <sup>-1</sup>	Tenax ή Carbopack B
Chromosorb 102	250	Ναι	250°C και 100 mL min <sup>-1</sup>	225°C και 30 mL min <sup>-1</sup>	Δύο στρώματα Carbopack B & Carbon Molecular Sieve (CMS) ή Chromosorb 102
Chromosorb 106	250	Ναι	250°C και 100 mL min <sup>-1</sup>	250°C και 30 mL min <sup>-1</sup>	Δύο στρώματα Carbopack B & Carbon Molecular Sieve (CMS) ή Chromosorb 106
Porapak Q	250	Ναι	250°C και 100 mL min <sup>-1</sup>	225°C και 30 mL min <sup>-1</sup>	Δύο στρώματα Carbopack B & Carbon Molecular Sieve (CMS) ή Porapak Q
Porapak N	180	Ναι	180°C και 100 mL min <sup>-1</sup>	180°C και 30 mL min <sup>-1</sup>	Δύο στρώματα Carbopack B & Carbon Molecular Sieve (CMS) ή Porapak N
Spherocarb	> 400	Όχι	400°C και 100 mL min <sup>-1</sup>	390°C και 30 mL min <sup>-1</sup>	Δύο στρώματα Carbopack B & Carbon Molecular Sieve (CMS) ή Spherocarb
CMS όπως: Carbosieve SIII Carboxen 1000 Anasorb CMS	400	Όχι	350°C και 100 mL min <sup>-1</sup>	325°C και 30 mL min <sup>-1</sup>	Δύο στρώματα Carbopack B & Carbon Molecular Sieve (CMS) ή μόνο CMS
Zeolite Molecular Sieve 13X	350	Όχι	330°C και 100 mL min <sup>-1</sup>	300°C και 30 mL min <sup>-1</sup>	Δύο στρώματα Carbopack B & Carbon Molecular Sieve (CMS) ή μόνο CMS
Συνδυασμός: Tenax / Carbopack B	350	Ναι	330°C και 100 mL min <sup>-1</sup>	300°C και 30 mL min <sup>-1</sup>	Tenax
Συνδυασμός: Carbopack B / CMS	400	Όχι	350°C και 100 mL min <sup>-1</sup>	325°C και 30 mL min <sup>-1</sup>	Δύο στρώματα Carbopack B & Carbon Molecular Sieve (CMS)
Συνδυασμός: Carbopack C / Carbopack B / CMS	400	Όχι	350°C και 100 mL min <sup>-1</sup>	325°C και 30 mL min <sup>-1</sup>	Δύο στρώματα Carbopack B & Carbon Molecular Sieve (CMS)

Όταν χρησιμοποιούνται υδρόφιλα προσροφητικά θα πρέπει οι όγκοι ασφαλούς δειγματοληψίας να μειώνονται δια 10.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4: ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΟΣΟΤΗΤΩΝ ΜΑΖΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΠΟΥ ΣΥΛΛΕΓΟΝΤΑΙ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Είδος δείγματος	Τυπική συγκέντρωση	Μάζα που συλλέγεται από 1 L δείγματος	Μάζα που συλλέγεται από 2 L δείγματος	Μάζα που συλλέγεται από 10 L δείγματος
Βιομηχανική / επιβαρημένη αστική περιοχή	10-250 ppb	40-1000 ng	80 ng-2 μg	0.4-10μg
Αέρας εσωτερικού χώρου	1-100 ppb	4-400 ng	8-800 ng	40ng-4μg
Μέση έκθεση σε βενζόλιο	3 ppb	11 ng	22 ng	110 ng
Συνήθης αστική περιοχή	1-10 ppb	4-40 ng	8-80 ng	40-400 ng
Συνήθης αγροτική περιοχή	0.1 – 1 ppb	0.4-4 ng	0.8-8 ng	4-40 ng
Δασική περιοχή	0.25 – 2.5 ppb	1-10 ng	2-20 ng	10-100 ng
Όρος Everest	0.025 – 7.5 ppb	0.1-30 ng	0.2-60 ng	1-300ng
Αρκτική περιοχή σε μια εξαιρετικά καθαρή ημέρα	15 – 50 ppt	60-200 pg	0.12-0.4ng	0.6-2 ng

Οι μάζες που αναφέρονται στον πίνακα βασίζονται στη παραδοχή ότι πρόκειται για ουσία με  $M_r = 100$ .



# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

## ΟΡΟΛΟΓΙΑ

Ambient air	Περιβαλλοντικός αέρας, οποιοδήποτε μη περιορισμένο μέρος της ατμόσφαιρας.
Artifact	Εκφράζει τις ενώσεις που δεν βρίσκονται στο δείγμα κατά το στάδιο της δειγματοληψίας αλλά δημιουργούνται μέσα στο φορέα δειγματοληψίας λόγω αυθόρμητων αντιδράσεων.
Canister	Κάνιστρο, σφαιρικό δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα που χρησιμοποιείται για τη δειγματοληψία περιβαλλοντικού αέρα.
Capillary column	Στήλη αέριας χρωματογραφίας πολύ μικρής εσωτερικής διαμέτρου (τριχοειδής).
Carbograph	Εμπορική ονομασία προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται σε χρωματογραφικές τεχνικές για ειδικά την κατασκευή στελεχών εκχύλισης VOCs από διάφορους φορείς.
Carbopack	Εμπορική ονομασία προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται σε χρωματογραφικές τεχνικές για ειδικά την κατασκευή στελεχών εκχύλισης VOCs από διάφορους φορείς.
Carbosieve	Εμπορική ονομασία προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται σε χρωματογραφικές τεχνικές για ειδικά την κατασκευή στελεχών εκχύλισης VOCs από διάφορους φορείς.
Carbosieve	Εμπορική ονομασία προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται σε χρωματογραφικές τεχνικές για ειδικά την κατασκευή στελεχών εκχύλισης VOCs από διάφορους φορείς.
Carbotrap	Εμπορική ονομασία προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται σε χρωματογραφικές τεχνικές για ειδικά την κατασκευή στελεχών εκχύλισης VOCs από διάφορους φορείς.
Carbowax	Εμπορική ονομασία προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται σε χρωματογραφικές τεχνικές για ειδικά την κατασκευή στελεχών εκχύλισης VOCs από διάφορους φορείς.
Carboxen	Εμπορική ονομασία προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται σε χρωματογραφικές τεχνικές για ειδικά την κατασκευή στελεχών εκχύλισης VOCs από διάφορους φορείς.
Carboxen	Εμπορική ονομασία προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται σε χρωματογραφικές τεχνικές για ειδικά την κατασκευή στελεχών εκχύλισης VOCs από διάφορους φορείς.

Cartridge, sorbent trap	Σωλήνας / φύσιγγα που έχει πληρωθεί με προσροφητικό υλικό και χρησιμοποιείται για δειγματοληψία VOCs από περιβαλλοντικό αέρα.
Chromosorb	Εμπορική ονομασία προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται σε χρωματογραφικές τεχνικές για ειδικά την κατασκευή στελεχών εκχύλισης VOCs από διάφορους φορείς.
Dynamic Headspace sampler	Εναλλακτική ονομασία Purge & Trap sampler.
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> , κυβερνητικός οργανισμός των ΗΠΑ για την προστασία του περιβάλλοντος.
EPC	<i>Electronic Pressure Control</i> , ηλεκτρονικός έλεγχος πίεσης. Αφορά τον αυτόματο τρόπο ρύθμισης αναλυτικών οργάνων, σε ότι αφορά τις πιέσεις και τις ροές των αερίων που απαιτούνται π.χ. φέρον αέριο εισαγωγέα ή καύσιμο και οξειδωτικό αέριο σε ανιχνευτή FID.
Ferrule	Συνήθως αμετάφραστο. Είναι ο σύνδεσμος που χρησιμοποιείται για τη σύνδεση ή στερέωση χρωματογραφικών εξαρτημάτων π.χ. για τη σύνδεση στηλών σε εισαγωγείς αέριας χρωματογραφίας.
GC	<i>Gas Chromatography</i> , αέρια χρωματογραφία. Τεχνική ενόργανης ανάλυσης
GC/MS	<i>Gas Chromatography / Mass Spectrometry</i> , αέρια χρωματογραφία / φασματομετρία μάζας. Τεχνική ενόργανης ανάλυσης.
GSL	<i>Gas Sampling Loop</i> – Βρόχος δειγματοληψίας αερίων, τεχνική μεταφοράς ενός αερίου προς τη χρωματογραφική στήλη συστήματος GC.
Headspace	Υπερκεείμενη αέρια φάση πάνω από ένα υγρό που περιέχει σε ισορροπία ατμών – υγρού πτητικές οργανικές ενώσεις.
Headspace sampler	Δειγματολήπτης υπερκεείμενης αέριας φάσης (headspace).
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> – Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης. Τεχνική ενόργανης ανάλυσης.
IMS	<i>Ion Mobility Spectrometry</i> , φασματομετρία μάζας κινητικότητας ιόντων. Ειδική περίπτωση τεχνικής ενόργανης ανάλυσης.
MIMS	<i>Membrane Introduction Mass Spectrometry</i> , φασματομετρία μάζας με τεχνική εισαγωγής μεμβράνης. Τεχνική ενόργανης ανάλυσης με ειδικό σύστημα εισαγωγής.

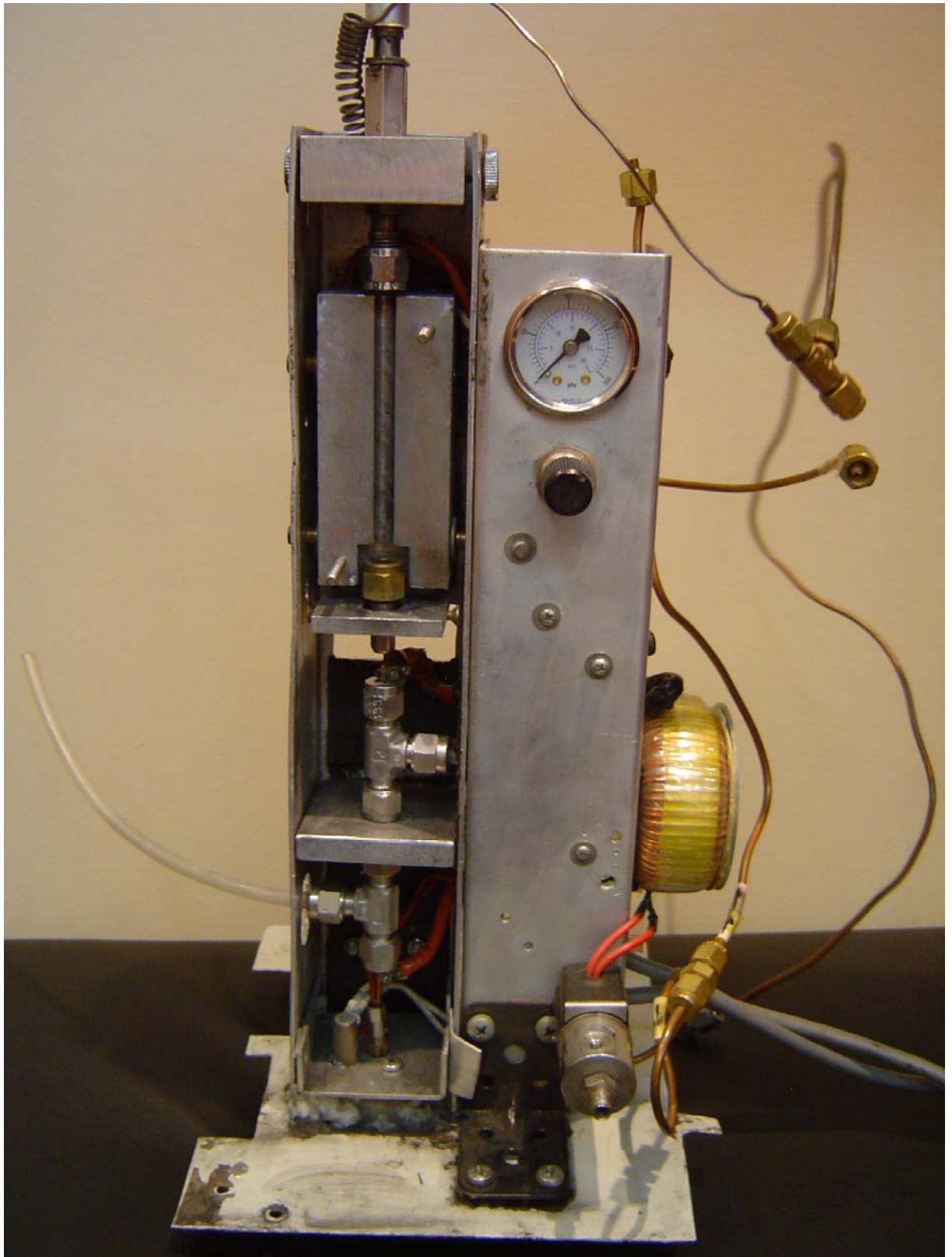
Nut	Παξιμάδι – Χρωματογραφικό εξάρτημα που χρησιμοποιείται για σύνδεση – Συνήθως χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με <i>ferrule</i> .
Packed column	Στήλη αέριας χρωματογραφίας που είναι γεμισμένη («πακεταρισμένη») με κόκκους κατάλληλου στερεού.
PAH	<i>Polynuclear Aromatic Hydrocarbons</i> , πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες. Ομάδα οργανικών ενώσεων.
PCB	<i>PolyChlorinated Biphenyl</i> , πολύ-χλωριωμένο διφαινύλιο. Ομάδα οργανικών ενώσεων.
PDMS	<i>Poly(Dimethyl Siloxane)</i> ειδικό προσροφητικό υγρό που χρησιμοποιείται σε χρωματογραφικές τεχνικές για ειδικά την κατασκευή στελεχών εκχύλισης VOCs από διάφορους φορείς.
PLOT	<i>Porous Layer Open Tubular</i> – Είδος τριχοειδούς χρωματογραφικής στήλης. Η στατική φάση δεν είναι υγρή αλλά πορώδες υλικό ως στρώμα στο εσωτερικό της τοίχωμα.
Porapak	Εμπορική ονομασία προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται σε χρωματογραφικές τεχνικές για ειδικά την κατασκευή στελεχών εκχύλισης VOCs από διάφορους φορείς.
Ppm	<i>Parts per million</i> , μέρη ανά εκατομμύριο. Έκφραση συγκέντρωσης μίγματος.
Ppb	<i>Parts per billion</i> , μέρη ανά δισεκατομμύριο. Έκφραση συγκέντρωσης μίγματος.
Ppt	<i>Parts per trillion</i> , μέρη ανά τρισεκατομμύριο. Έκφραση συγκέντρωσης μίγματος.
PTFE	<i>Polytetrafluoroethylene</i> – Πολυτετραφθώροεθυλένιο, μορφή πολυμερούς. Γνωστό περισσότερο ως Teflon.
PTV	<i>Programmable Temperature Vaporization</i> , θερμικά προγραμματιζόμενος εισαγωγέας σε αναλυτικό σύστημα αέριας χρωματογραφίας.
Purge & Trap sampler	Δειγματολήπτες VOCs που βασίζονται στη συνεχή εκχείλιση με He προς μια παγίδα προσροφητικού υλικού. Συντομογραφία: P&T.
RRF	<i>Relative Response Factor</i> – Σχετικός παράγοντας απόκρισης. Εκφράζει την σχετική απόκριση μιας ουσίας σε ένα ανιχνευτή αέριας χρωματογραφίας ή σε φασματόμετρο μάζας ως προς μια συγκεκριμένη ουσία π.χ. ένα εσωτερικό πρότυπο.
SBSE	<i>Stir Bar Sorptive Extraction</i> – Εκχύλιση με ράβδο ανάδευσης. Τεχνική εκχύλισης οργανικών ενώσεων σε ράβδο προσροφητικού υλικού.



SDB	<i>Static Dilution Bottle</i> – Στατικό δοχείο αραιώσης. Τεχνική για την παραγωγή αερίων πρότυπης σύστασης.
Septum	Διάφραγμα, ειδικό εξάρτημα αναλυτικών οργάνων που χωρίζει το όργανο με τον εξωτερικό χώρο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εισαγωγή δείγματος προς το όργανο π.χ. septum εισαγωγή.
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i> , εκχύλιση στερεάς κατάστασης. Τεχνική προετοιμασίας δείγματος.
SPME	<i>Solid Phase Micro Extraction</i> , μικρό εκχύλιση στερεάς κατάστασης. Τεχνική δειγματοληψίας και προετοιμασίας δείγματος.
SSR	<i>Solid State Relay</i> – Κύκλωμα ηλεκτρονικού διακόπτη που χρησιμοποιείται για ρύθμιση συσκευών και οργάνων.
SSV	<i>Safe Sampling Volume</i> , όγκος ασφαλούς δειγματοληψίας. Όρος που αντιπροσωπεύει τον όγκο αέρα που μπορεί να περάσει μέσα από μια παγίδα ενεργοποιημένου άνθρακα χωρίς να υπάρξει έκλυση VOCs.
SVOCs	<i>Semi Volatile Organic Compounds</i> , ήμι πτητικές οργανικές ενώσεις. Παρουσιάζουν μικρότερη πτητικότητα από τα VOCs.
TDU	<i>Thermal Desorption Unit</i> , όργανο θερμικής εκρόφησης. Ειδικός εισαγωγέας πτητικών οργανικών ενώσεων προς αναλυτικό σύστημα.
Tenax	Εμπορική ονομασία προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται σε χρωματογραφικές τεχνικές για ειδικά την κατασκευή στελεχών εκχύλισης VOCs από διάφορους φορείς.
TG	<i>Thermogravimetry</i> – Θερμοζυγός. Τεχνική θερμικής ανάλυσης.
Tube, sorbent trap	Σωλήνας / φύσιγγα που έχει πληρωθεί με προσροφητικό υλικό και χρησιμοποιείται για δειγματοληψία VOCs από περιβαλλοντικό αέρα.
TWA	<i>Time Weighted Average</i> , χρονικά σταθμισμένη παράμετρος. Έκφραση ποσοτικού αποτελέσματος αναλυτικής μεθόδου.
Union	Σύνδεσμος - Χρωματογραφικό εξάρτημα που χρησιμοποιείται για σύνδεση. Π.χ. union για τη σύνδεση 2 σωλήνων. Συνήθως απαιτεί και την παρουσία <i>nut</i> και <i>ferrule</i> .
VOCs	<i>Volatile Organic Compounds</i> , πτητικές οργανικές ενώσεις είναι οι οργανικές ενώσεις που παρουσιάζουν τάση ατμών μεγαλύτερη από 1 mmHg σε συνήθεις συνθήκες ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $P = 1\text{ atm}$ ).



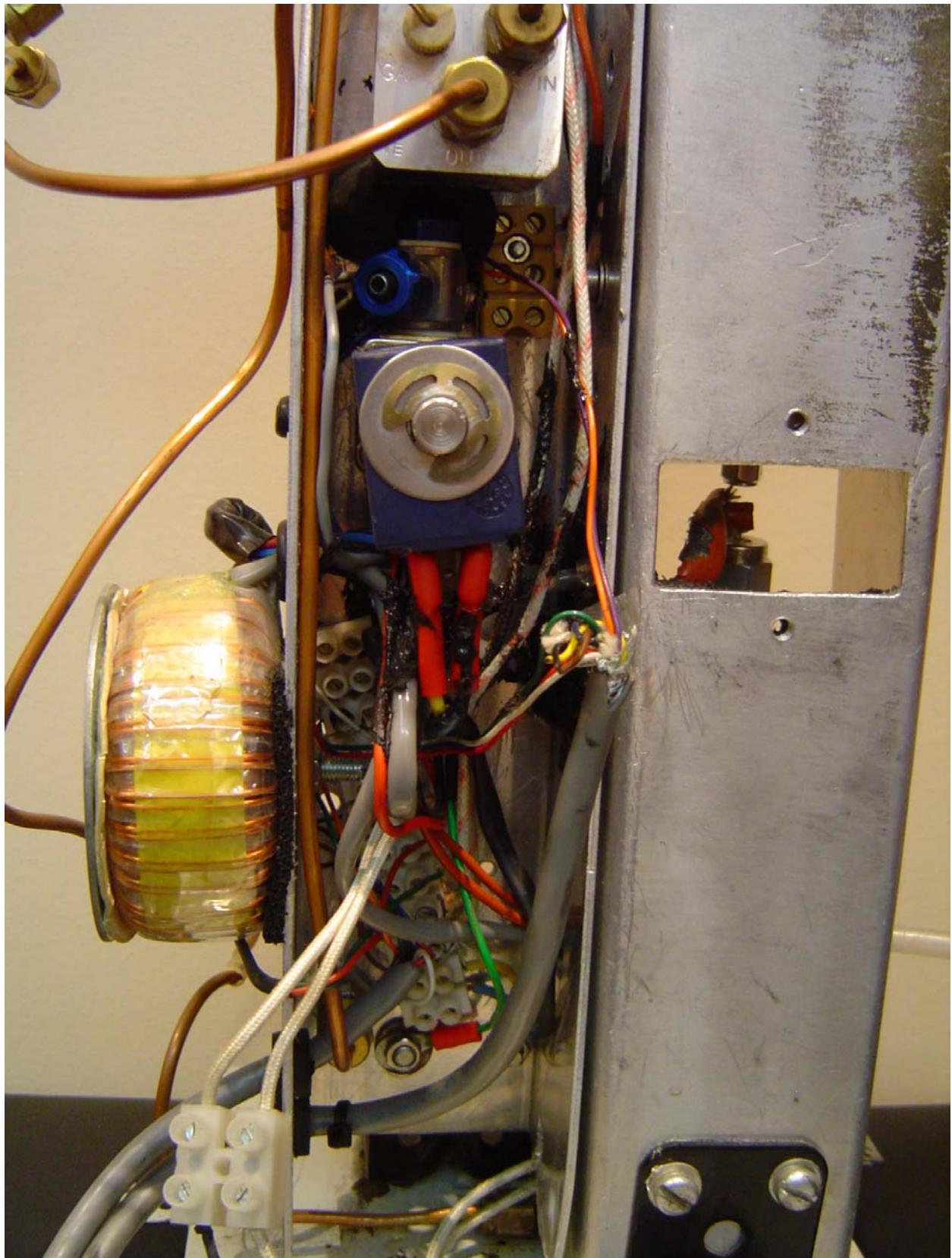
# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3



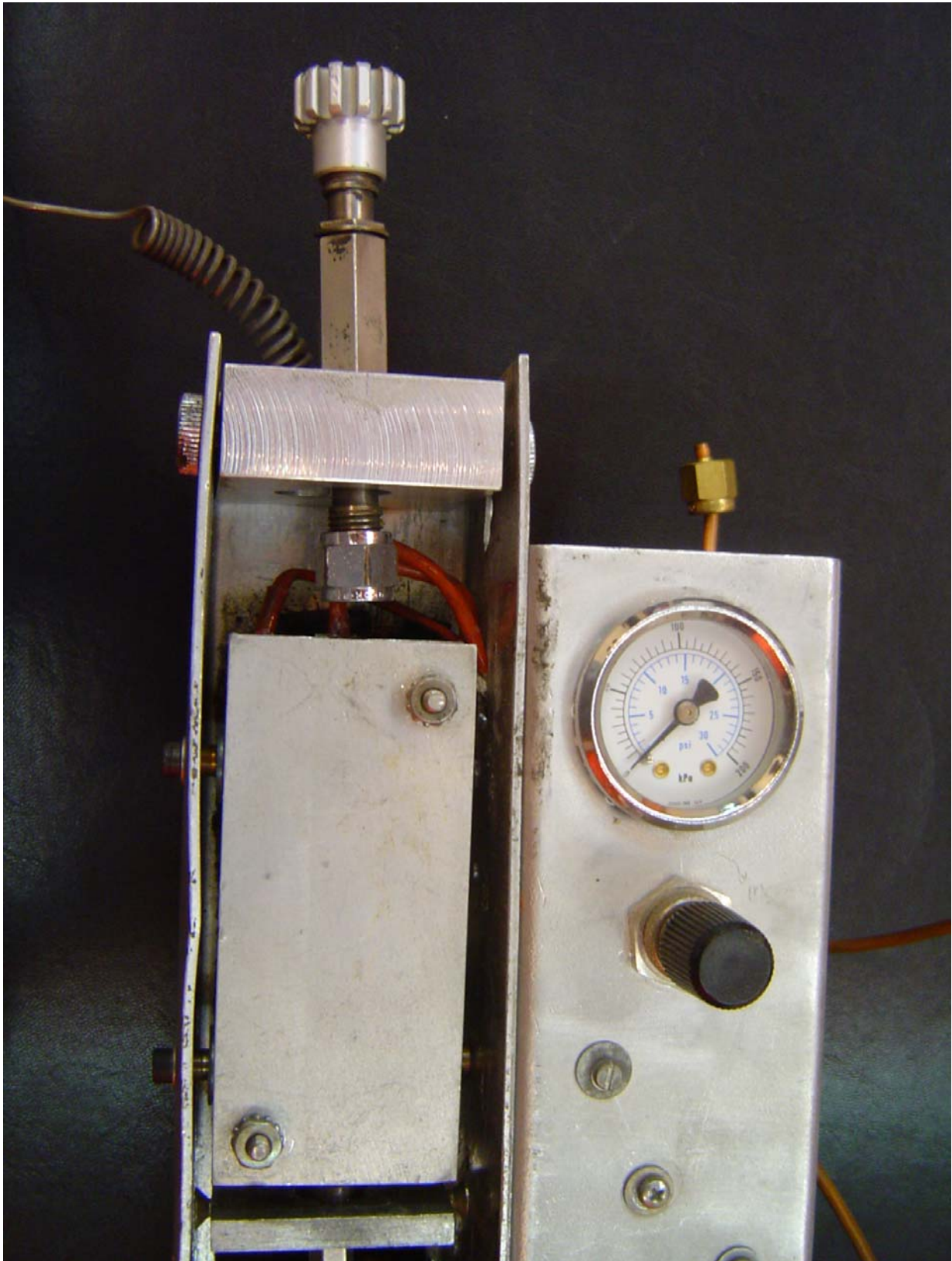
Εικόνα Π3.1: Συνολική εμπρός όψη του οργάνου θερμικής εκρόφησης.



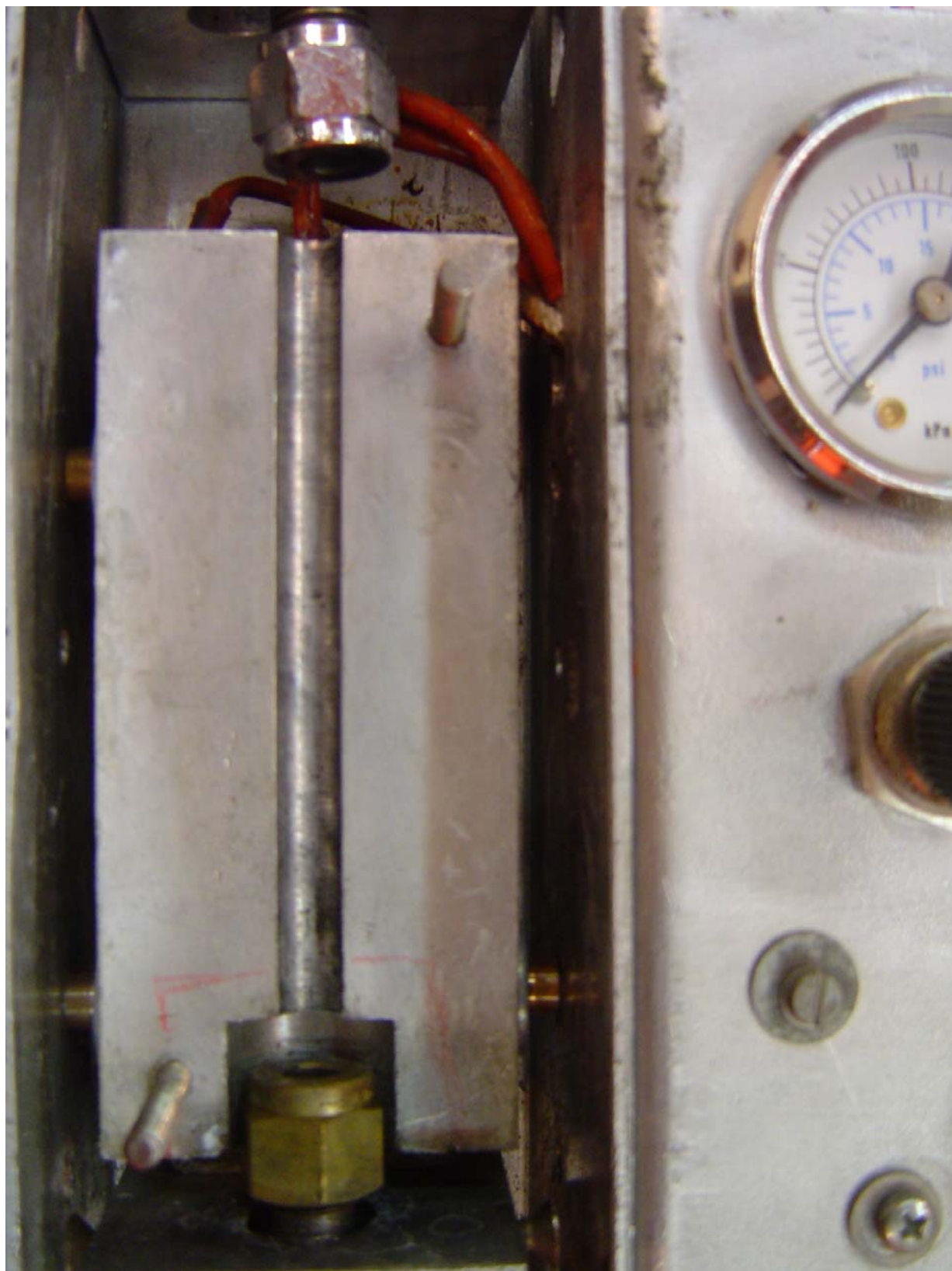
Εικόνα Π.3.2: Πίσω όψη του οργάνου. Στο πάνω μέρος φαίνεται ο ρυθμιστής πίεσης, το μανόμετρο και η βαλβίδα on/ off του υγρού αζώτου.



Εικόνα Π.3.3: Πίσω όψη όπου φαίνονται ο τορροειδής μετασχηματιστής αριστερά και οι κλέμες των απαιτούμενων καλωδιώσεων.



Εικόνα Π.3.4: Εμπρός όψη του thermal desorption block. Η υποδοχή του σωλήνα θερμικής εκρόφησης είναι κλειστή με το κάλυμμα για την ομοιόμορφη θέρμανση.

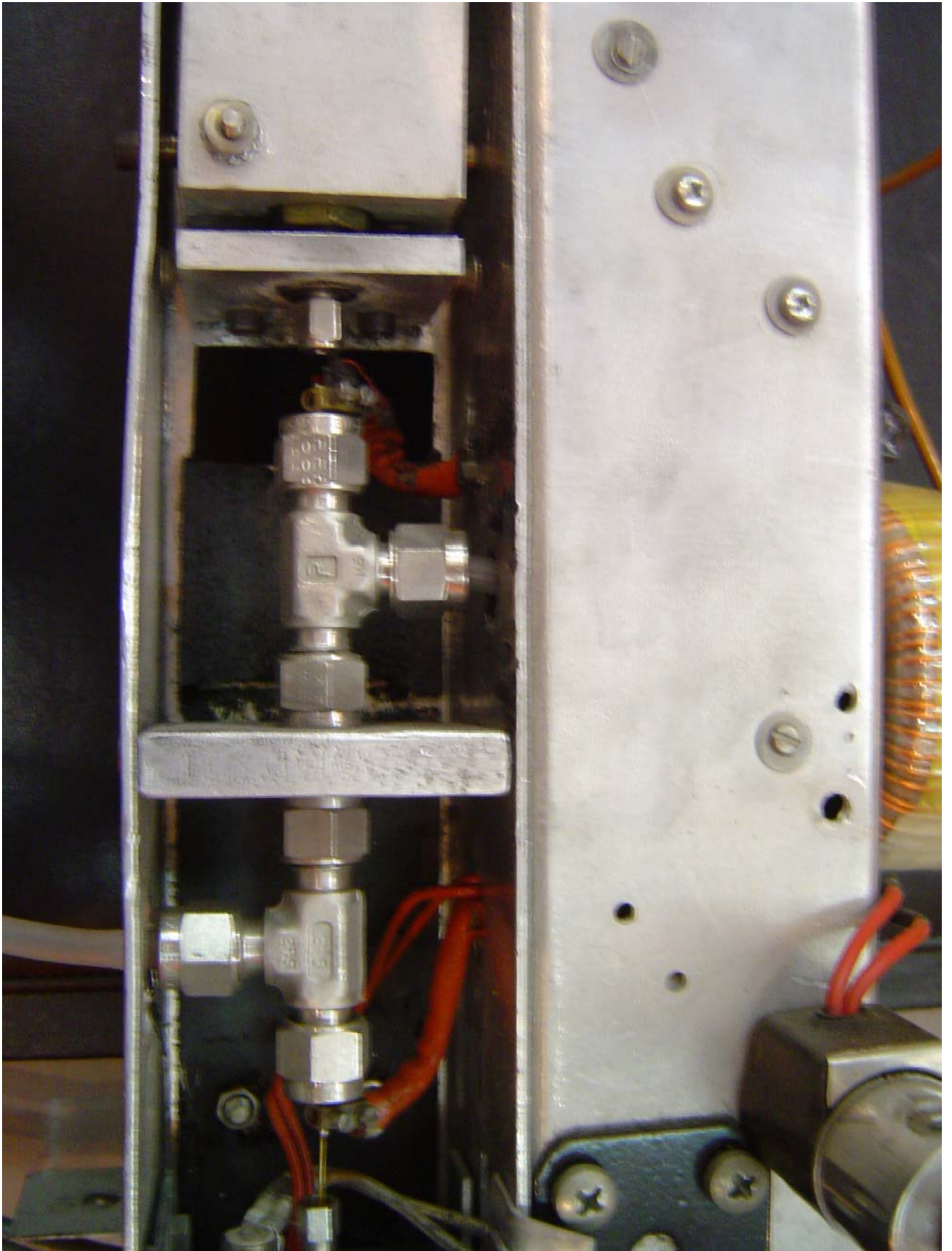


Εικόνα Π.3.5: Το thermal desorption block με ανοικτό το κάλυμμα. Φαίνονται οι υποδοχές των 1/4" nut για την πρόσδεση της παγίδας θερμικής εκρόφησης.

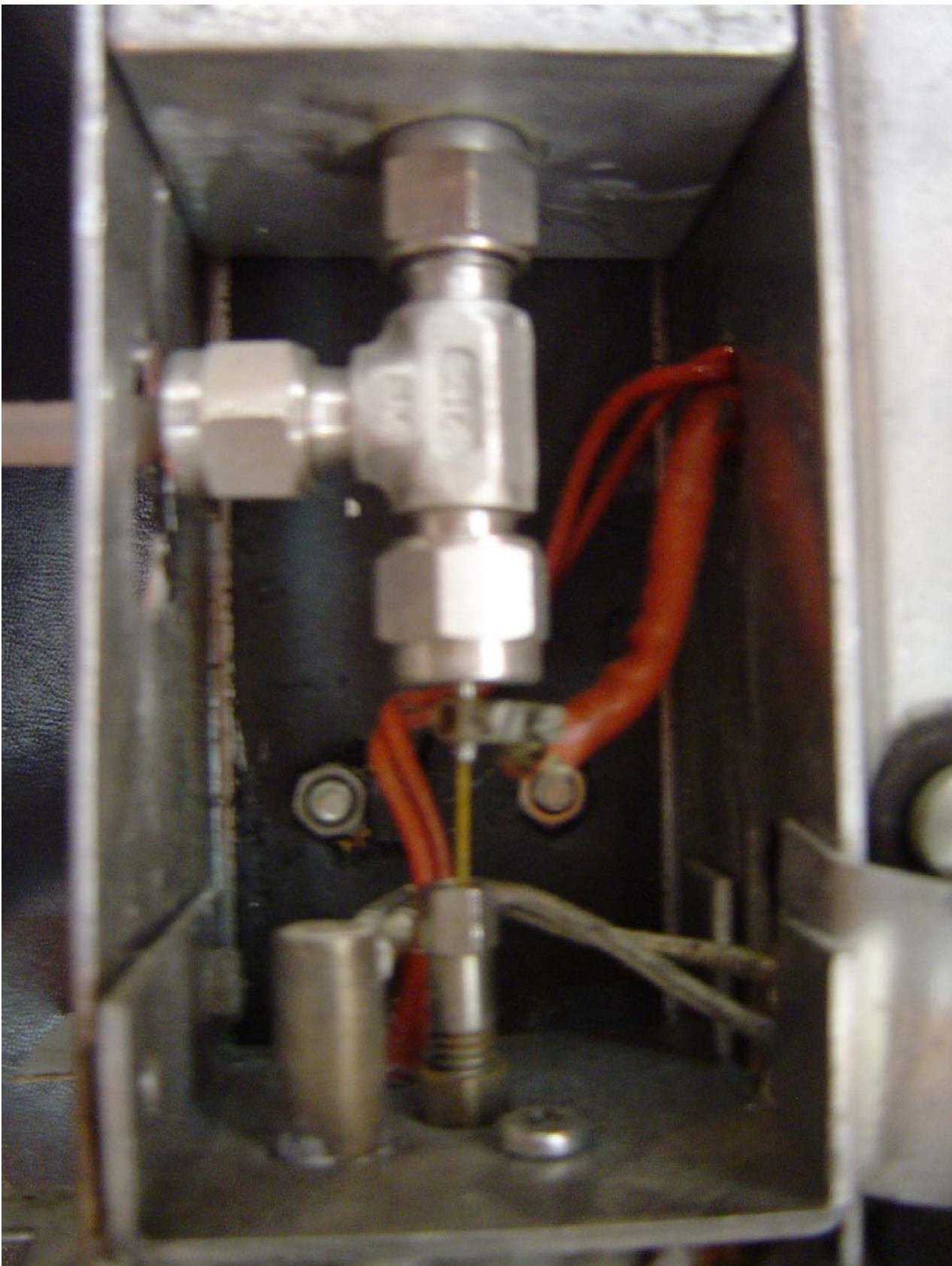




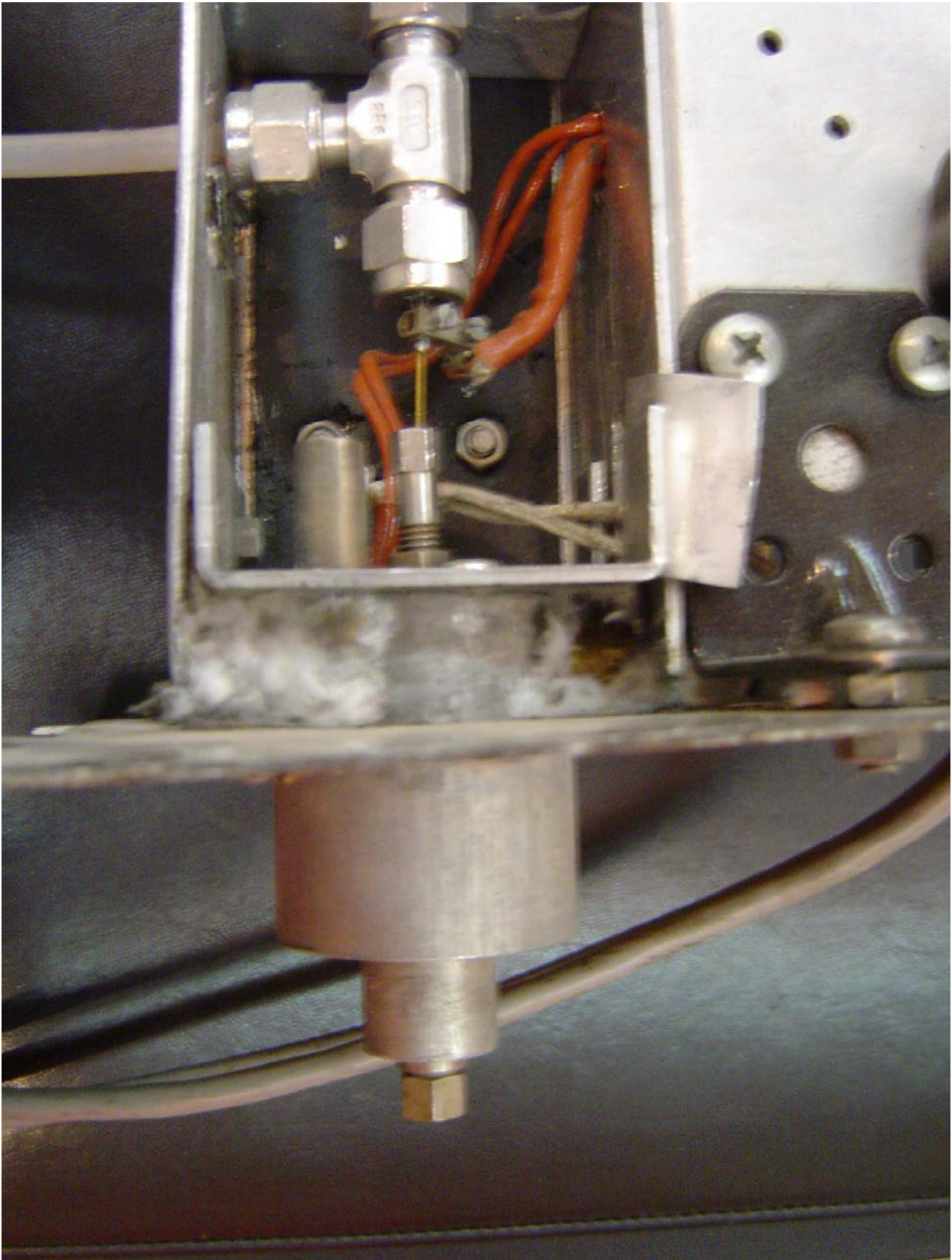
Εικόνα Π.3.6: Άνω μέρος του thermal desorption block. Στο πάνω μέρος φαίνεται η βιδωτή υποδοχή για septum ώστε να μπορούν να γίνουν ενέσεις υγρών.



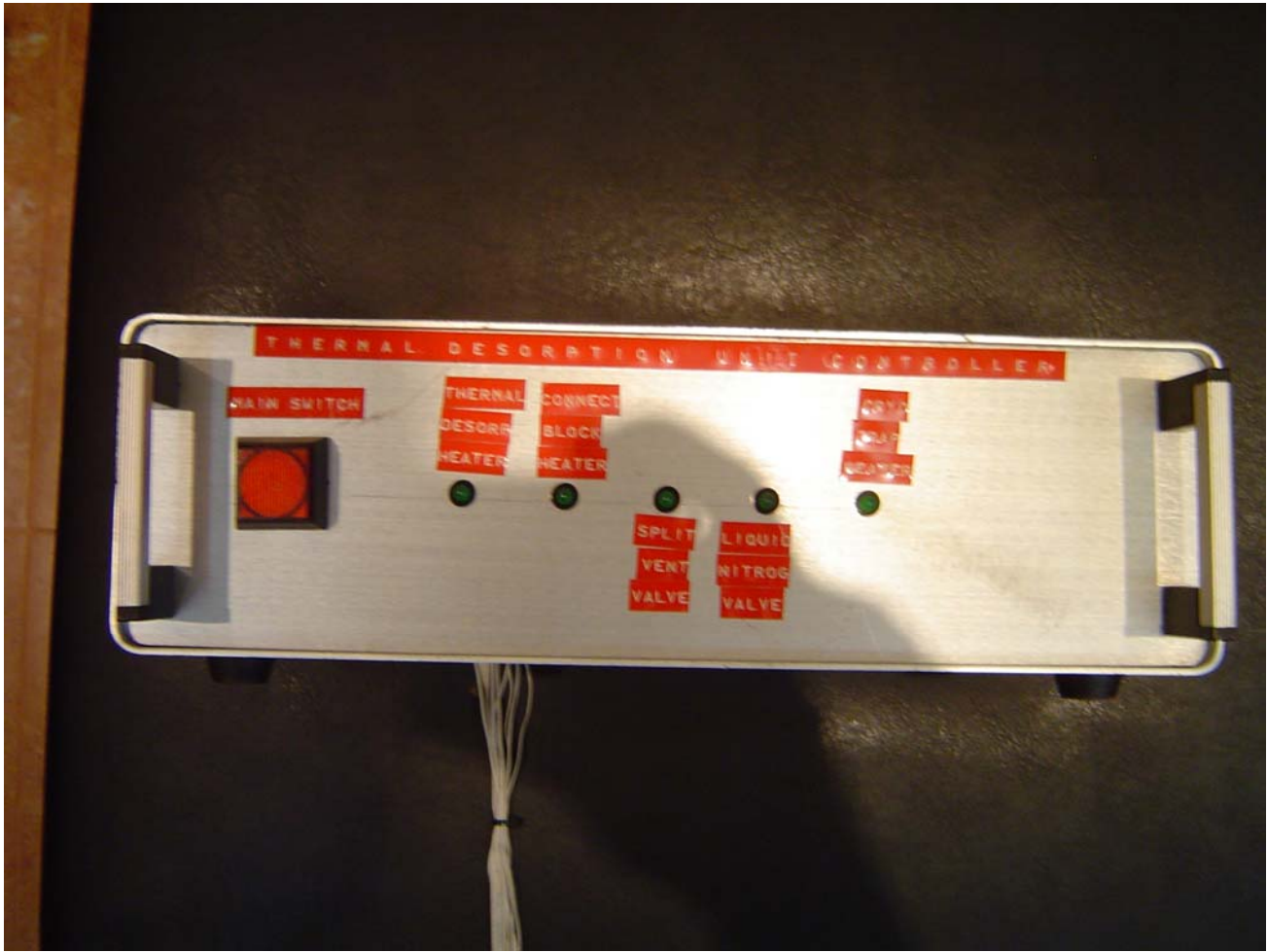
Εικόνα Π.3.7: Άποψη του cryo trap block με τις συνδέσεις των δύο ταν από ανοξείδωτο χάλυβα διατομής  $\frac{1}{4}$ ". Στο κάτω ταν φαίνεται το σωληνάκι εξόδου του υγρού αζώτου. Τα κόκκινα καλώδια είναι οι ακροδέτες της θέρμανσης της τριχοειδούς που προέρχονται από τον μετασχηματιστή.



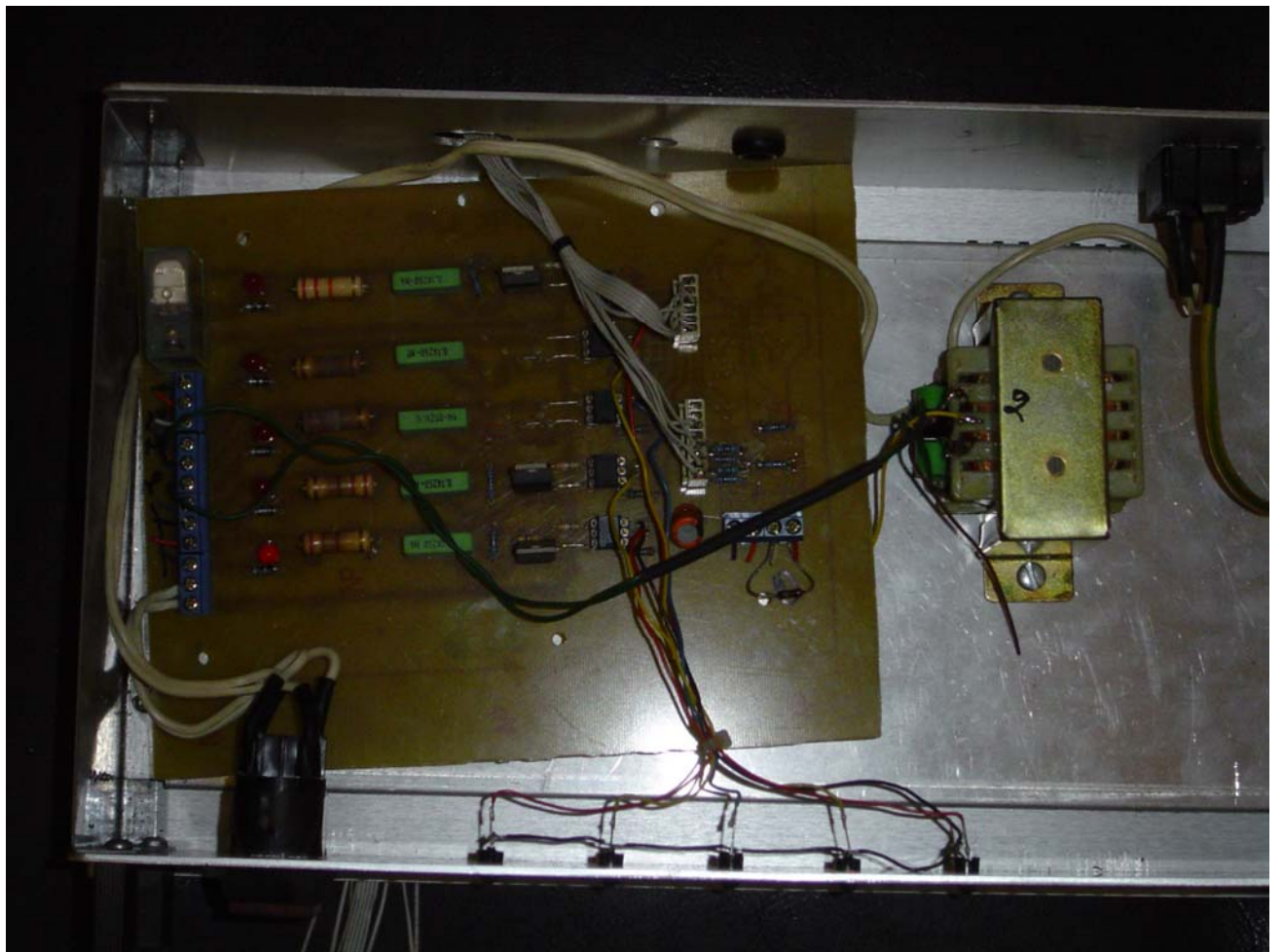
Εικόνα Π.3.8: Κάτω μέρος του Cryo trap block. Στο κέντρο είναι περασμένη η τριχοειδής της ψυχρής παγίδευσης.



Εικόνα Π.3.9: Άποψη του connection block. Το μέρος που είναι κάτω της βάσης στήριξης βρίσκεται μέσα στη μόνωση του πάνω μέρους του αέριου χρωματογράφου.



Εικόνα Π.3.10: Εμπρός άποψη του controller του συστήματος. Αριστερά είναι το main switch και φαίνονται τα LED ενεργοποίησης των θερμάνσεων και των βαλβίδων.



Εικόνα Π.3.11: Εσωτερική άποψη του controller με τα ηλεκτρονικά των Solid State Relay.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Clement R.E, Yang P.W., Anal. Chem., 69 (1997) 251R.
2. Harper M., J. Chromatogr. A, 885 (2000) 129.
3. Lopez-Avilla V., Hill H., Anal. Chem., 69 (1997) 289 R.
4. Soni M., Bauer S., Amy J.W., Wong P., Cooks R.G., Anal. Chem., 67 (1995) 1409.
5. Lauritsen F.R., Gylling S., Anal. Chem., 67 (1995) 1418.
6. Cisper M.E., Gill C.G., Townsend L.E., Hemberger P.H., Anal. Chem., 67 (1995) 1413.
7. Virkki V.T., Ketola R.A., Ojala M., Kotialo T., Komppa V., Grove A., Facchetti S., Anal. Chem., 67 (1995) 1421.
8. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.vikinggcms.com/>. Με τίτλο: On line monitoring of biological reactions at low parts-per-trillion levels by membrane inlet mass spectrometry.
9. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.et1.tu-harburg.de>. Με τίτλο: Development of an on-site system for the detection of gases and organic compounds in water.
10. Kotiaho T., Lauritsen F.R., Choudhury T.K., Cooks R.G., Anal. Chem., 63 (1991) 875A.
11. Langefeld J.L., Hawthorne S.B., Miller D.J., Anal. Chem., 68 (1996) 144.
12. Theodoridis G., Koster E.H.M., de Jong G.J., J. Chromatogr. B, 745 (2000) 49.
13. Frazey P.A., Barkley R.M., Sievers R.E., Anal. Chem., 70 (1998) 638.
14. Gorecki T., Pawliszyn J., Anal. Chem., 67 (1995) 3265.
15. Dean J.R., Tomlinson W.R., Makovskaya V., Cumming R., Hetheridge M., Comber M., Anal. Chem., 68 (1996) 68.
16. Heyl M., Field Anal. Chem. Technol., 1 (1996) 3
17. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.et1.tu-harburg.de>. Με τίτλο: Mobile mass spectrometers – EM640, Automatic Process gas monitoring with a mass spectrometer , Submersible membrane introduction GC/MS.
18. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.et1.tu-harburg.de>. Με τίτλο: Fast analysis of hazardous organics in fire and chemical accidents by mobile GC/MS.

19. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.et1.tu-harburg.de>. Με τίτλο: A mobile GC/MS system for fast analysis of fires and chemical accidents & Development of an on-site system for the detection of gases and organic compounds in water.
20. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.et1.tu-harburg.de>. Με τίτλο: Field method for the detection of total petroleum hydrocarbon in water and soil samples.
21. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.et1.tu-harburg.de>. Με τίτλο: Fast detection of wood preservatives on waste wood with GC/MS, GC/ECD and ion mobility spectrometry.
22. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.et1.tu-harburg.de>. Με τίτλο: A mobile GC-MS-system for fast analysis of fires and chemical accidents.
23. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.vikinggcms.com/>. Application Note αριθμός 1.
24. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.vikinggcms.com/>. Application Note αριθμός 2.
25. McClennen W., Vaughn C., Cole P., Sheya S., Wager D., Mott T., Dworzanski J., Arnold N., Meuzelaar H.L.C., Field Anal. Chem. Technol., 2 (1996) 109.
26. Arnold N., McClennen W., Meuzelaar H.L.C., Anal. Chem., 63 (1991) 299.
27. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.femtoscan.com/>. Με τίτλο: Enviroprobe module.
28. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.femtoscan.com/>. Με τίτλο: Automated vapor sampling-transfer line gas chromatography (AVS-TLGC).
29. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.utah.edu/marc/>. Με τίτλο: Technical features of the FemtoScan AVS-TLGC roving GC/MS system developed at the Center of Microanalysis and Reaction Chemistry, University of Utah.
30. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.inficonchemicalidentificationsystems.com/>. Με τίτλο: HAPSITE smart chemical identification system.
31. Snyder A.P, Harden C.S., Brittain A.H., Kim M.G., Arnold N.S., Meuzelaar H.L.C., Anal. Chem., 65 (1993) 299.
32. Dworzanski J.P., Kim M.G., Snyder A.P., Arnold N.S., Meuzelaar H.L.C., Anal. Chim. Acta, 293 (1994) 219.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

33. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.femtoscan.com/>. Με τίτλο: Environmental Vapor Monitor (EVM II).
34. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.femtoscan.com/>. Application Note αριθμός 9701.
35. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.femtoscan.com/>. Application Note αριθμός 9702.
36. Snyder A.P., Thornton S.N., Dworzanski J.P., Meuzelaar H.L.C., Field Anal. Chem. Technol., 1 (1996) 49.
37. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.et1.tu-harburg.de>. Με τίτλο: Sensor array for the detection of hazardous compounds.
38. Kovacs G., Petersen K., Albin M., Anal. Chem. News & Features, (1996) 407A.
39. Henry C., Anal. Chem. News & Features, (1996) 625A.
40. Dunbar R.A., Jordan J.D., Bright F.V., Anal. Chem., 68 (1996) 604.
41. Knopp D., Anal. Chim. Acta, 311 (1995) 383.
42. Stafford S., Kolloff R., Thorp J., Hollis J., Doherty L., Williams A., Agilent Application Note, 5962-9556E.
43. Rothweiler B., Agilent Application Note, 5962-8584E.
44. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.teledynetekmar.com/> Με τίτλο: Headspace bibliography.
45. Balyatinskaya L., Anashkina A., Milayev Y., Klunchnikova N., Garkavaya N., Sverguzova V., J. Chromatogr. A, 509 (1990) 107.
46. Canela A., Muehleisen H., J. Chromatogr. A, 456 (1988) 241.
47. Abeel S.C., Vickers A.K., Decker D., J. Chromatogr. Sci., 32 (1994) 328.
48. Hollis J., Agilent Application Note, 5962-8659E.
49. Agilent Product Brief, 5963-0978E.
50. Munch J.W., Eichelberger J.W., J. Chromatogr. Sci., 30 (1992) 471.
51. Lee M-R, Lee J-S, Hsiang W-S, Chen C-M, J. Chromatogr. A, 775 (1997) 267.
52. Yan X., Carney K.R., Overton E.B., J. Chromatogr. Sci., 30 (1992) 491.
53. Dauneau P., Perez-Martinez G., J. Chromatogr. A, 775 (1997) 225.
54. Chang I.L., Klee M.S., Agilent Application Note, 5965-8105E.
55. Askari M., Maskarinec M., Smith S., Beam P., Travis C., Anal. Chem., 68 (1996) 3431.
56. Wong J., Cardin D.B., J.T. Deschenes, Doherty L.C., Agilent Application Note, 5964-3515E.

57. McClenny W.A., Holdren M.W., Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Compendium Method TO-15, EPA, 2<sup>nd</sup> ed., 1997.
58. Woolfenden E.A., McClenny W.A., Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Compendium Method TO-17, EPA, 2<sup>nd</sup> ed., 1997.
59. Hallama R.A., Rosenberg E., Grasserbauer M., J. Chromatogr. A, 809 (1998) 47.
60. Tolnai B., Gelencse A., Barko G., Hlavay J., Analyst, 124 (1999) 1859.
61. Uchiyama S., Asai M., Hasegawa S., Atmosph. Environ., 33 (1999) 1913.
62. Simmonds P.G., O' Doherty S., Nickless G., Sturrock G.A., Swaby R., Knight P., Ricketts J., Woffendrin G., Smith R., Anal. Chem., 67 (1995) 717.
63. Dworzanski J., Thornton S., Wager D., McClennen W., Meuzelaar H.L.C., Poster στην ιστοσελίδα του δικτυακού τόπου: <http://www.utah.edu/marc/>.
64. Soderstrom M.T., Bjork H., Hakkinen V.M.A., Kostianen O., Kuitunen M.L., Rautio M., J. Chromatogr. A, 742 (1996) 191.
65. Steinhanses J., Schoene K., J. Chromatogr. A, 514 (1990) 273.
66. Wendy W.A., Cooper D.B., Muir B., J. Chromatogr. A, 925(2001) 241.
67. Sigman M.E., Ma C-Y, Ilger R.H., Anal. Chem., 73 (2001) 792.
68. Christensen C.S., Skov H., Palmgren F., Sci. of the Total Environ., 236 (1999) 163.
69. Tran N.K., Steinberg S.M., Johnson B.J., Atmos. Environ., 34 (2000) 1845.
70. Villberg K., Veijanen A., Anal. Chem., 73 (2001) 971.
71. Prado C., Ibarra I., Periago J.F., J. Chromatogr. A, 778 (1997) 255.
72. Kuo H-W, Wei H-C, Liu C-S, Lo Y-Y, Wang W-C, Lai J-S, Chan C-C, Atmos. Environ., 34 (2000) 3331.
73. Hallama R.A., Rosenberg E., Grasserbauer M., J. Chromatogr. A, 809 (1998) 47.
74. Mastrogiacomio A.R., Pierini E., Sampaolo L., Chromatographia, 52 (2000) 345.
75. Bernier U.R., Booth M.M., Yost R.A., Anal. Chem., 71 (1999) 1.
76. Ιστοσελίδα στο δικτυακό τόπο: <http://www.et1.tu-harburg.de>. Με τίτλο: Sample preparation for a mobile GC/MS system.
77. Luo Y.Z., Adams M., Pawliszyn J., Anal. Chem., 70 (1998) 248.
78. Matz G., Kibelka G., Dahl J., Lennemann F., J. Chromatogr. A, 830 (1999) 365.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

79. Yamamoto N., Okayasu H., Hiraiwa T., Murayama S., Maeda T., Morita M., Suzuki K., *J. Chromatogr. A.*, 819 (1998) 177.
80. Muenchmeyer W., Walte A., Matz G., *Sensors and Actuators B*, 69 (2000) 379.
81. Κυριάκου Σ., Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2000.
82. Atkins P.W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 4<sup>th</sup> ed, 1990, Κεφ 29.
83. Perry R.H., Green D., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Mc Graw-Hill, 6<sup>th</sup> ed, 1969, Κεφ 14.
84. Schoene K., Steinhanses J., Konig A., *J. Chromatogr. A*, 514 (1990) 279.
85. Hollender J., Sandner F., Moller M., Dott W., *J. Chromatogr. A.*, 962 (2002) 175.
86. Baltussen E., Cramers C.A., Sandra P.J.F., *Anal. Bioanal. Chem.*, 373 (2002) 3.
87. Ochiai N., Sasamoto K., Takino M., Yamashita S., Daishima S., Heiden A.C., Hoffman A., *Anal. Bioanal. Chem.*, 373 (2002) 56.
88. de Heus H-J, de Boer J., Brinkman U.A.T., *J. Chromatogr. A*, 767 (1997) 137.
89. Watanabe-Suzuki K., Ishii A., Suzuki O., *Anal. Bioanal. Chem.*, 373 (2002) 75.
90. Jain V., Phillips J.B., *J. Chromatogr. Sci.*, 33 (1995) 55.
91. Bordening A.J., Wilkenson C.W., *Anal. Chem.*, 68 (1996) 2874.
92. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., *The Properties of Gases & Liquids*, McGraw-Hill, 4<sup>th</sup> ed, 1988, Κεφ. 3.
93. Κουμούτσος Ν., Λυγερού Β., *Μεταφορά Θερμότητας*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 1991, Κεφ. 3.
94. Pierini E., Sampaolo L., Mastrogiacomo A.R., *J. Chromatogr. A*, 855 (1999).
95. **Statheropoulos M., Sianos E., Agapiou A., Georgiadou A., Pappa A., Tzamtzis N., Giotaki H., Papageorgiou C., Kolostoumbis D., *J. Chromatogr. B*, 822 (2005) 112.**
96. **Statheropoulos M., Agapiou A., Spiliopoulou C., Pallis G.C., Sianos E., *Sci. of the Total Environ.*, 385 (2007) 221 - 227.**