ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ (LPME)

ΜΑΝΩΛΗΣ ΚΕΦΑΛΟΓΙΑΝΝΗΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ Ψυλλάκη Ελευθερία (Επιβλέπων) Λαζαρίδης Μιχάλης Νικολαΐδης Νικόλαος

XANIA 2008

Ευχαριστίες

Θέλω να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους συνέβαλλαν με οποιοδήποτε τρόπο στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας, το προσωπικό των εργαστηρίων και το Πολυτεχνείο Κρήτης γενικότερα για τη γνώση και τις εμπειρίες που μου προσέφερε.

Συγκεκριμένα, ευχαριστώ την Επίκουρη Καθηγήτρια Δρ. Ψυλλάκη Ελευθερία, για την υπόδειξη του θέματος, τις συμβουλές και την υπομονή της. Ακόμη ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή Δρ. Νίκο Καλογεράκη για την καθοδήγηση του, τις παρατηρήσεις του και το χρόνο που μου διέθεσε.

Τέλος αλλά κυρίως θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου οι οποίοι είναι κοντά μου και με υποστηρίζουν σε ότι και αν κάνω, ηθικά ,υλικά, η επειδή πάντα είναι δίπλα μου.

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
<u>Ι. ΚΛΑΣΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ</u>	
ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	7
1.1 ΚΛΑΣΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	7
1.1.1 ҮГРН-ҮГРН ЕКХҮЛІΣН (LIQUID-LIQUID EXTRACTION)	7
1.2 ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΙΚΡΟΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	8
1.2.1 Μικροεκχύλιση Στέρεας Φάσης (Solid Phase MicroExtraction)	8
1.2.2 ΜΙΚΡΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ	⁻ 9
1.2.2.1 Μικροεκχύλιση Μονής Σταγόνας (SDME)	⁻ 9
1.2.2.2 Μικροεκχύλιση Υγρής Φάσης Σωληνοειδούς Ίνας Δυο Φάσεων (HF-LPME)	10
1.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ (HF-LPME VS SPME)	13
1.4 ΤΡΙΩΝ ΦΑΣΕΩΝ (THREE PHASE HF-LPME)	- 14
1.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΗF-LPME	15
	-

2. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΦΛΟΓΑΣ (GC-FID)

2.1 Αερία Χρωματογραφία (Gas Chromatography)	16
2.2 ΑΡΧΕΣ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΦΛΟΓΑΣ (FLAME IONIZATION DETECTOR)	18
2.3 Στοχός της παρούσας εργασίας	19

<u>3. ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ</u> ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (PAHS)

3.1 Εκπομπές στο περιβαλλόν	2
3.1.1 Αεράς	2
3.1.2 NEPO	2
3.1.3 Έδαφος	2
3.2 ΤΥΧΗ ΤΩΝ ΡΑΗς ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	2
3.3 Τροποι εκθέσης του ανθρώπου	2
3.4 Επιπτωσείς στην υγεία	2

<u>4. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ</u>____

24

16

20

<u>5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ</u>	25
51 Χαρακτηριστικά Εποσέου της Παρουσας Εργασίας	25
5.1.1 Εισαγογή στην Πειραματική Διαλικάσια	$-\frac{23}{26}$
5.2 ΊΝΕΣ	$\frac{20}{26}$
5.3 Λιαλικάσια Εκχυλισής	$\frac{-20}{28}$
5.4 Διαδικάσια Διαχωρισμού-Ποσοτικοποίησης	29
<u>6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ</u>	30
61 414 414 4514	30
6.1.1. Γβλημικότητα Χροματογράφου με Απευωείας Έγυνση	- 30
6.1.2 Граммікотита мехрихи тих Меєолох Мікроекухліхих	-30
6.1.3 ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΙΑ ΕΜΒΑΛΟΥ ΧΡΟΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΟΣ – ΑΛΗΘΙΝΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΟΣΗΣ	- 31
6.2 EKXYAIEH	- 31
621 Епіррон тоу Огкоу тоу Лотн V _р	- 32
6.2.2 ΚΟΡΕΣΜΟΣ ΤΟΥ ΌΓΚΟΥ ΤΟΥ ΔΕΚΤΗ (V_A) ΣΕ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ	34
7. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ	43
7.1 Γενικα	43
7.2 Μοντελοποιήση/ Προσομοιώση Συστηματών	43
7.3.1 Θεωρία δύο Στρωμάτων (Film Theory)	- 44
7.3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ, ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ - ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ	_ 45
8. ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ	49
8.1 Εισαγωγγ	_ 49
8.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΟ ΠΑΡΟΝ ΜΟΝΤΕΛΟ	_ 49
8.2.1 Σύντελεστής μεταφοράς μαζάς των ουσίων στοχών K_{mi}	_ 49
8.2.2 Syntelesthe metapopae mazae toy toloyolioy K_{mt}	_ 50
8.2.3 Synteaesths effective K_{vap}	_ 50
8.3 Συμπερασματικα	_ 50
<u>9. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ</u>	
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ	60
9.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ-ΥΔΑΤΟΣ Κ ⁱ	60
9.2 Β ΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ	- 61

10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	69
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	71
ПАРАРТНМА І	74
<u>IIAPAPTHMA II</u>	82
<u>IIAPAPTHMA III</u>	87
ПАРАРТНМА IV	97

Εισαγωγή

Ο σύγχρονος άνθρωπος έρχεται σε επαφή με εκατοντάδες, ίσως χιλιάδες ουσίες καθημερινά, στη συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων χωρίς να το συνειδητοποιεί αφού οι συγκεντρώσεις τους είναι πολύ μικρές σε σχέση με τα όρια των ανθρώπινων αισθήσεων. Πολλές από τις συνήθεις για τον σύγχρονο άνθρωπο ουσίες είναι συνθετικές και δεν υπήρχαν στη φύση πριν την ανάπτυξη των επιστημών και ειδικότερα της χημείας.

Όμως το ότι μια ουσία βρίσκεται στο περιβάλλον σε πολύ μικρή συγκέντρωση δε σημαίνει ότι δεν έχει επιπτώσεις που αξίζουν περαιτέρω διερεύνηση. Έτσι γεννήθηκε η ανάγκη για την ύπαρξη της Αναλυτικής Χημείας, ο τομέας αυτός της Χημείας ασχολείται κυρίως με την συνεχή παρατήρηση και επαγρύπνηση όλων των τμημάτων του περιβάλλοντος συμπεριλαμβανομένου του αέρα, νερού εδάφους, ιζημάτων, φυτών, τροφών, των ζωικών και ανθρώπινων ιστών σε μια προσπάθεια εκτίμησης, του μεγέθους και των επιπτώσεων της μόλυνσης του περιβάλλοντος, από ουσίες σε πολύ μικρή περιεκτικότητα.

Η παρούσα εργασία ασχολείται με μια από τις νέες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό (Μικροεκχυλιση Υγρής Φάσης Σωληνοειδούς Ίνας, HF-LPME)και την μαθηματική μοντελοποίηση της με τη βοήθεια του λογισμικού Matlab. Η μοντελοποίηση γίνεται σε μια προσπάθεια βαθύτερης κατανόησης των σημαντικότερων μηχανισμών που κάνουν δυνατή επαναλήψιμη και επιστημονικά εκματαλεύσιμη την HF-LPME και των παραγόντων που τους επηρεάζουν. Ως πρότυπες ουσίες για αυτό το σκοπό επιλέχθηκαν οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακές ναφθαλένιο, ακεναφθένιο και φλορανθένιο.

1. Κλασσικές και σύγχρονες τεχνικές προετοιμασίας δείγματος

Τα τελευταία χρόνια, η εξέλιξη μεθοδολογιών μεγάλης τόσο ακρίβειας όσο και ευαισθησίας στην Αναλυτική Χημεία, έχει αναχθεί σε σημαντικό θέμα. Παρά την τεχνολογική πρόοδο, τα περισσότερα αναλυτικά όργανα δεν είναι αρκετά ευαίσθητα ώστε να μετρήσουν δείγματα απευθείας από το περιβάλλον χωρίς να επηρεαστούν από το 'θόρυβο' που προκαλείται από ίχνη άλλων ενώσεων. Έτσι συνήθως απαιτείται μια προεπεξεργασία του δείγματος. Για την ανίχνευση οργανικών ουσιών σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις η προεργασία συνήθως αποτελείται από εκχυλίσεις, μέσω των οποίων απομονώνονται και εμπλουτίζονται οι υπό ενδιαφέρον ουσίες σε σχέση με τις υπόλοιπες που πιθανώς περιέχει το δείγμα [7].

1.1 Κλασσικές μέθοδοι εκχύλισης

1.1.1 Υγρή-υγρή εκχύλιση (Liquid-Liquid Extraction)

Η εκχύλιση είναι μια μέθοδος διαχωρισμού κατά την οποία μια ουσία κατανέμεται μεταξύ δυο υγρών που δεν αναμιγνύονται, κατά κανόνα με μηχανική βοήθεια(ανάδευση) για επιτάχυνση της διαδικασίας. Για τον λόγο των συγκεντρώσεων C της ουσίας στους δυο διαλύτες 1 και 2 σε ισορροπία και σταθερή θερμοκρασία ισχύει ότι:

$$K_D = \frac{C_1}{C_2}$$

Συνήθως ο ένας διαλύτης είναι το νερό και ο άλλος μια οργανική ουσία έτσι ώστε τα ανόργανα ιόντα και οι πολικές ενώσεις να βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην υδατική φάση, ενώ οι μη πολικές οργανικές ενώσεις να βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην οργανική φάση [8].

Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι εκχύλιση μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε μη υδατικά συστήματα. Για παράδειγμα σε ένα σύστημα που αποτελείται από κάποιο τηγμένο μέταλλο και ένα τηγμένο άλας, άλλα μέταλλα μπορούν να εκχυλιστούν από τη μια φάση στην άλλη.



Εικόνα 1, Σχηματική απεικόνιση ροής μάζας κατά την διεργασία της εκχύλισης

Η LLE είναι μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος προετοιμασίας δείγματος που αποτελεί μέρος πολλών πρότυπων αναλυτικών μεθόδων. Παρά την διαδεδομένη της χρήση θεωρείται μια χρονοβόρα, πολλών βημάτων σχετικά κουραστική διαδικασία, όπου τα προβλήματα γαλακτωματοποίησης εμποδίζουν την αυτοματοποίηση της. Το σημαντικότερο όμως μειονέκτημα της είναι η χρήση μεγάλων ποσοτήτων τοξικών οργανικών διαλυτών που δημιουργούν κίνδυνο για την υγεία του προσωπικού των αναλυτικών εργαστηρίων και έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή επικίνδυνων εργαστηριακών αποβλήτων, αυξάνοντας έτσι και το λειτουργικό κόστος της επεξεργασίας των αποβλήτων.

Οδηγούμενοι από την ανάγκη να ξεπεραστούν αυτές οι αδυναμίες, νέες τεχνικές προετοιμασίας δείγματος έχουν αναπτυχθεί τις τελευταίες δυο δεκαετίες διευκολύνοντας έτσι την γρήγορη και επαρκή προετοιμασία αλλά και εκμηδενίζοντας σχεδόν την κατανάλωση τοξικών οργανικών διαλυτών [7].

1.2 Σύγχρονες τεχνικές μικροεκχύλισης

1.2.1 Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης (Solid Phase MicroExtraction)

Η SPME, που προτάθηκε από τους Arthur και Pawliszyn το 1990, κατάφερε να ξεπεράσει τους περιορισμούς που ενυπάρχουν στην κλασσική υγρή-υγρή εκχύλιση.

έγινε δημοφιλής καθώς ενσωμάτωσε δειγματοληψία, Γρήγορα εκγύλιση. συγκέντρωση και έκθεση του δείγματος στον χρωματογράφο (sample introduction) σε ένα βήμα σχεδόν χωρίς την παρουσία διαλύτη. Σε αυτή, μια μικρή ποσότητα του κατά περίπτωση κατάλληλου διαλύτη με τον οποίο θα γίνει η εκχύλιση είναι διασπαρμένη ομοιόμορφα και ακινητοποιημένη σε μια ίνα, η οποία εκτίθεται στο δείγμα. Οι υπό ενδιαφέρον ενώσεις κατανέμονται ανάμεσα στο διαλύτη και το δείγμα και μετά από ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα η ίνα μεταφέρεται στο GC (Αέριο Χρωματογράφο) ή στο HPLC (Υγρό Χρωματογράφο Υψηλής Απόδοσης) για ανάλυση. Πάνω από μια δεκαετία από την πρώτη εμφάνιση της μεθόδου τα προβλήματα που συνήθως συναντώνται είναι η περιορισμένη διάρκεια ζωής των ινών, η σχετικά εύθραυστη φύση τους και η πιθανότητα, υπολείμματα ουσιών από προηγούμενες αναλύσεις να έχουν μείνει επάνω στην ίνα, επηρεάζοντας τις μελλοντικές. Ωστόσο μέγρι σήμερα η SPME γρησιμοποιείται σε πολλά είδη αναλύσεων, όπως περιβαλλοντικές, τροφίμων, κλινικές και ιατροδικαστικές με επιτυγία [7].

Η αναζήτηση νέων τεχνικών με βελτιωμένα χαρακτηριστικά δεν σταματά, έτσι μια από τις τελευταίες κατευθύνσεις των ερευνών είναι μια προσπάθεια σμίκρυνσης της κλασσικής LLE μεθόδου με στόχο την ελάττωση του ογκομετρικού λόγου δότη/δέκτη που επιτυγχάνεται είτε χρησιμοποιώντας υγρές φάσεις που δεν αναμιγνύονται (solvent microextraction) είτε μεμβράνες που διαχωρίζουν τις φάσεις δότη/ δέκτη μέσω μεμβράνης (membrane extraction). [7]

Οι δυο σημαντικότερες μέθοδοι που αναπτύχθηκαν από την προσέγγιση solvent microextraction είναι η Μικροεκχύλιση Μονής Σταγόνας (Single Drop MicroExtraction) και η Μικροεκχύλιση Υγρής Φάσης Σωληνοειδούς Ίνας (Hollow Fiber - Liquid Phase MicroExtraction) η οποία είναι και το κυρίως αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Συνολικά οι τεχνικές solvent microextraction αποδείχτηκαν γρήγορες, αποτελεσματικές,

χαμηλού κόστους και πρακτικά εκμηδένισαν τη χρήση επιβλαβών για την υγεία του προσωπικού των αναλυτικών εργαστηρίων οργανικών διαλυτών [7].



Εικόνα 2, Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης

1.2.2 Μικροεκχύλιση Υγρής Φάσης

1.2.2.1 Μικροεκχύλιση Μονής Σταγόνας (SDME)

Σύμφωνα με αυτή την τεχνική, η φάση του δέκτη είναι μια σταγόνα ενός μη αναμίξιμου με το νερό οργανικού διαλύτη όγκου μερικών μl (συνήθως 1 έως 10) η οποία αιωρείται στην άκρη της βελόνας της σύριγγας μέσα στο υδατικό διάλυμα-δότη (διφασικό σύστημα) [7].

Έτσι κατά τη διάρκεια της ανάδευσης τα μόρια της ουσίας που μας ενδιαφέρουν μετακινούνται από τον δότη (donor) στον δέκτη (acceptor) με την προϋπόθεση ότι το $K_{a_{d}} >> 1$.

Μετά το τέλος του προκαθορισμένου χρόνου δειγματοληψίας της εκχύλισης, η φάση του δέκτη περνά ξανά μέσα στη σύριγγα και από εκεί μπορεί να εισαχθεί σε ένα GC ή HPLC για την περαιτέρω ανάλυση [7]. Παρόλο που είναι μια μέθοδος φθηνή, γρήγορη, απλή και με σχεδόν μηδενική χρήση διαλυτών, συχνά έχουν αναφερθεί προβλήματα σε σχέση με τη σταθερότητα της σταγόνας αλλά και έλλειψης ευαισθησίας.

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η εξέλιξη της παραπάνω μεθόδου που κατάφερε να ξεπεράσει πολλά τα παραπάνω προβλήματα ονομαζόμενη Μικροεκχύλιση Υγρής Φάσης Σωληνοειδούς Ίνας (HF-LPME) [9].



Εικόνα 3, Τεχνική Μικροεκχύλισης Μονής Σταγόνας, SDME

1.2.2.2 Μικροεκχύλιση Υγρής Φάσης Σωληνοειδούς Ίνας Δυο Φάσεων (HF-LPME)

Η τεχνική μικροεκχύλισης υγρής φάσης σωληνοειδούς ίνας αναπτύχθηκε από τον Η. Κ. Lee και θεωρείται η εξέλιξη της SDME. Χρησιμοποιεί κυλινδρικές, συνθετικές, υδρόφοβες, κοίλες ίνες με τριχοειδείς πόρους, εμποτισμένες με την κατά περίπτωση οργανική φάση ενώ σε όλες σχεδόν τις δημοσιευμένες αναφορές ως υλικό για τις ίνες χρησιμοποιείται το πολυπροπυλένιο. Η ίνα προσθέτει το χαρακτηριστικό της προστασίας του οργανικού διαλύτη σε σχέση με την SDME βοηθώντας στο σχηματισμό και τη σταθεροποίηση της διεπιφάνειας μεταξύ των δυο φάσεων. Έτσι η ουσία που μας ενδιαφέρει, έστω **i**, εκχυλίζεται από το υδατικό διάλυμα (δότης-donor) μέσω ενός μη αναμίζιμου με το νερό διαλύτη που βρίσκεται ακινητοποιημένος στους πόρους της ίνας, στον ίδιο οργανικό διαλύτη (δέκτης-acceptor) που βρίσκεται μέσα στην κούφια ίνα.

Η τελική επιλογή του δέκτη πρέπει να βασίζεται σε αρκετούς παράγοντες. Πρώτιστα πρέπει να έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό ώστε να αποφευχθεί η διάλυση του στην υδατική φάση και μικρή πτητικότητα ώστε να μην εξατμίζεται κατά τη διάρκεια της εκχύλισης και πολύ καλή συμβατότητα με την αέρια χρωματογραφία. Τέλος θα πρέπει να έχει παρόμοια πολικότητα με αυτή της ίνας πολυπροπυλενίου για να μπορεί εύκολα και σταθερά να ακινητοποιηθεί από αυτή. Εξάλλου η ικανότητα της ίνας για σωστή εμβάπτιση στον δέκτη είναι μείζονος σημασίας αφού η μεταφορά μάζας γίνεται στην επιφάνεια του ακινητοποιημένου διαλύτη [7].

Η διαδικασία της HF-LPME-δυο φάσεων μπορεί να σχηματοποιηθεί ως εξής:

$$i_d \leftrightarrow i_a$$

και χαρακτηρίζεται από τον λόγο κατανομής $K_{a/d}$ που ορίζεται ως ο λόγος των συγκεντρώσεων της ουσίας i στην οργανική φάση και τη φάση του δότη σε συνθήκες ισορροπίας ή συντελεστής κατανομής [7].

Η τιμή του συντελεστή $K_{a/d}$ της ουσίας i είναι πολύ σημαντική παράμετρος για την εκχύλιση και μεγαλύτεροι συντελεστές κατανομής είναι επόμενο να αποφέρουν και υψηλότερους παράγοντες εμπλουτισμού όταν η διαδικασία φθάσει σε ισορροπία. [10] Οι υψηλές αυτές τιμές του λόγου κατανομής συναντώνται σε μέτρια έως πολύ υδρόφοβες ενώσεις που περιέχουν όξινα ή βασικά μέλη, η ουδέτερες ουσίες το ίδιο υδρόφοβες [7].

Για την διευκόλυνση της αντικειμενικής σύγκρισης διαφόρων τεχνικών και μεθοδολογιών στην εκχύλιση ορίζονται τα παρακάτω μεγέθη:

Παράγοντας εμπλουτισμού (Enrichment Factor) της ουσίας i ορίζεται ως ο αριθμός με τον οποίο πρέπει να πολλαπλασιαστεί η αρχική συγκέντρωση της i στην υδατική φάση πριν την έναρξη της εκχύλισης, ώστε το αποτέλεσμα να είναι η συγκέντρωση της i στην οργανική φάση μετά το τέλος της εκχύλισης.

Όσο υψηλότερος είναι ο παράγοντας εμπλουτισμού μιας μεθόδου, τόσο αυξάνεται και η ευαισθησία αυτής σε χαμηλές συγκεντρώσεις με σταθερές τις υπόλοιπες συνθήκες που αφορούν την εκχύλιση.

Ανάκτηση (Recovery) ορίζεται ως το ποσοστό (%) της i που έχει συγκεντρωθεί στην οργανική φάση σε σχέση με την αρχική(ολική) ποσότητα στην υδατική φάση.

Στην μικροεκχύλιση δυο φάσεων οι ενώσεις εκχυλίζονται από το δείγμα υδατικού διαλύματος (δότη), στην οργανική φάση (δέκτη) που βρίσκεται στους πόρους και το χώρο μέσα στην ίνα όπως έχει επισημανθεί νωρίτερα.

Η διαδικασία σχηματοποιείται ως εξής:

$$i_{aq} \leftrightarrow i_{org}$$

Ο συντελεστής κατανομής ορίζεται ως: $K_{org/aq} = \frac{C_{eq,org}^i}{C_{eq,aq}^i}$

όπου $C_{eq,org}^i$ η συγκέντρωση της ουσίας i στη φάση του δέκτη σε συνθήκες ισορροπίας και $C_{eq,aq}^i$ η συγκέντρωση της ουσίας i στη φάση του δότη σε ισορροπία. Υποθέτοντας ότι δε χάνεται μέρος της κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, η αρχική ποσότητα της ουσίας i και σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της μάζας είναι κάθε στιγμή της εκχύλισης ίση με το άθροισμα των επιμέρους ποσοτήτων της i που βρίσκονται στις δυο φάσεις:

$$n_i = n_{aq} + n_{org}$$

όπου n_{aq} , n_{org} οι ποσότητες της i που βρίσκονται στις φάσεις δέκτη και δότη αντίστοιχα [11]. Αν υποθέσουμε ότι έχει επιτευχθεί ισορροπία τότε ισχύει ότι:

$$C^{i} \cdot V_{aq} = C^{i}_{eq,aq} \cdot V_{aq} + C^{i}_{eq,org} \cdot V_{org}$$

όπου C^i η αρχική συγκέντρωση της i στο δείγμα και V_d , V_{org} οι όγκοι δότη και δέκτη αντίστοιχα [11]. Σε ισορροπία η ποσότητα του i που εκχυλίζεται στη φάση του δέκτη $n_{ea,org}$ εκφράζεται ως:

$$n_{eq,org} = \frac{K_{org/aq} \cdot V_{org} \cdot C_i \cdot V_{aq}}{K_{org/aq} \cdot V_{org} + V_{aq}} \cdot 100 \quad [11]$$

Η ανάκτηση της ουσίας i (Recovery) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$R = \frac{100 \cdot n_{eq,org}}{C_i \cdot V_{aq}} = \frac{K_{org/aq} \cdot V_{org}}{K_{org/aq} \cdot V_{org} + V_{aq}} \cdot 100 \quad [11]$$

Ο παράγοντας εμπλουτισμού (Enrichment factor) της ουσίας i υπολογίζεται από τη σχέση:

$$E = \frac{C_{org}}{C_i} = \frac{V_{aq} \cdot R}{100 \cdot V_{org}} \qquad [11]$$

Οι προαναφερθέντες μαθηματικοί τύποι προϋποθέτουν την επίτευξη συνθηκών ισορροπίας μεταξύ των εμπλεκόμενων φάσεων και ουσιών. Η ανάλυση με βάση τις συνθήκες ισορροπίας δεν εμπεριέχει τη μεταβλητή του χρόνου αλλά βασίζεται στην κλασσική θερμοδυναμική. Αλλά η θερμοδυναμική μπορεί κάποιες φορές να είναι παραπλανητική, γιατί ενώ μπορεί να υπολογίζει τη θέση ισορροπίας του συστήματος σωστά, δεν έχουμε στοιχεία για το πότε και με ποιο τρόπο θα επιτευχθεί αυτή [12].

Στην πραγματικότητα, η μέθοδος κατά κανόνα δεν επιτυγχάνει συνθήκες ισορροπίας και ο κυριότερος λόγος είναι η αναπόφευκτη βαθμιαία απώλεια του οργανικού διαλύτη 'δέκτη' προς την υδατική φάση λόγω διάλυσης του σε αυτή ή/και σε μικρότερο βαθμό η εξάτμιση του στον όγκο του αέρα που είναι παγιδευμένος πάνω από το υδατικό διάλυμα, συνέπεια είναι η συνεχής αλλαγή (μείωση) του όγκου του.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ότι αν πραγματοποιείται για αρκετό χρονικό διάστημα, η εκχύλιση φθάνει στο σημείο όπου η εκχυλιζόμενη ουσία που είχε περάσει στην οργανική φάση, αρχίζει να επιστρέφει μαζί με τον οργανικό διαλύτη στον οποίο ήταν στην υδατική φάση, έως ότου όλος ο οργανικός διαλύτης χαθεί από την ίνα. Επίσης, αφού οι περισσότερες ουσίες που χρησιμοποιούνται ως δέκτες είναι αρκετά έως πολύ πτητικές, χάνονται περνώντας και στον όγκο του αέρα πάνω από το υδατικό διάλυμα.

Τελικά, η ανακτώμενη κάθε φορά κορυφή είναι αποτέλεσμα μιας σύνθετης διαδικασίας που καθορίζεται από πλήθος παραμέτρων όπως ο συντελεστής κατανομής, ο συντελεστής διάχυσης, η διαλυτότητα του διαλύτη προς εκχύλιση στην υδατική φάση και το ιξώδες του διαλύτη και της ουσίας προς εκχύλιση [10]. Πρέπει να αναφερθεί ότι το τελικό εκχύλισμα της μεθόδου είναι μια οργανική φάση συμβατή με αναλυτικές τεχνικές όπως η αέρια χρωματογραφία (GC) και η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) [7].

Στην HF-LPME δυο φάσεων μόνο η μια άκρη της ίνας χρησιμοποιείται για την έκθεση / συλλογή του δέκτη ενώ η άλλη άκρη αφήνεται να αιωρείται στο διάλυμα του δέκτη. Αυτό είναι εφικτό χρησιμοποιώντας την άκρη της βελόνας μιας μικροσύριγγας για στήριξη της ίνας. Η μικροσύριγγα χρησιμεύει επίσης ως συσκευή έκθεσης του δείγματος στον χρωματογράφο για περαιτέρω ανάλυση [7].

1.3 Σύγκριση μεθόδων (HF-LPME vs SPME)

Υπάρχουν πολλά είδη ινών που χρησιμοποιούνται στην SPME και η εκλεκτικότητα (selectivity) της μεθόδου για κάθε κατηγορία ενώσεων εξαρτάται από την πολικότητα και το πάχος του φιλμ της φάσης επίστρωσης τους. Οι ίνες της SPME είναι σχετικά ακριβές και έχουν περιορισμένη διάρκεια ζωής, αφού έχουν την τάση να αλλοιώνονται με την αυξημένη χρήση. Επιπρόσθετα αφού το μήκος και οι ιδιαιτερότητες της επικάλυψης της κάθε ίνας μπορεί να διαφέρουν από παρτίδα σε παρτίδα, μπορεί να παρατηρηθούν διαφοροποιήσεις στον εμπλουτισμό των προς ανάλυση ουσιών από ίνα σε ίνα. Πριν τη χρήση μιας ίνας για πρώτη φορά, απαιτείται μια θερμική προετοιμασία. Ακόμα κι αν αυτό το βήμα γίνει προσεκτικά, η μερική απώλεια της επικάλυψης μπορεί να μην αποφευχθεί με αποτέλεσμα περισσότερες κορυφές κατά τη διάρκεια της χρωματογραφικής ανάλυσης με αρνητικές επιπτώσεις στην απόδοση της μεθόδου. Εξάλλου επικάλυψη αναλύσεων από προηγούμενες είναι συχνό φαινόμενο στην SPME και αν δεν υπάρχει ένα επιπλέον βήμα καθαρισμού στην διαδικασία δειγματοληψίας τα αποτελέσματα είναι συχνά άκυρα [7].

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της HF-LPME σε σχέση με την SPME είναι ότι η εμβέλεια της πρώτης όσο αφορά τον αριθμό των ουσιών για τις οποίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί μπορεί να διευρυνθεί απλώς αλλάζοντας από την δυο φάσεων στην τριών φάσεων HF-LPME η/και προσαρμόζοντας κατάλληλα τη σύνθεση των διάφορων φάσεων.

Ακόμη το χαμηλό κόστος των ινών επιτρέπει τη χρήση καινούριας ίνας για κάθε εκχύλιση, γεγονός που εξαλείφει πλήρως τον κίνδυνο αλληλοεπικάλυψης δειγμάτων και διασφαλίζει ακριβή αναπαραγωγή των αποτελεσμάτων καθώς η χημεία της κάθε εκχύλισης δεν επηρεάζεται από προηγούμενες.

Πάντως αφού τα τεμάχια των ινών της HF-LPME κόβονται με το χέρι, αποκλίσεις στο μήκος είναι πολύ πιθανές. Επίσης διακυμάνσεις στο πάχος των τοιχωμάτων είναι δυνατόν να υπάρχουν. Τέτοιες διαφορές μπορούν να αλλοιώσουν τον εμπλουτισμό των ουσιών, ειδικά όταν χρησιμοποιείται η μέθοδος δυο φάσεων.

Ένα άλλο πλεονέκτημα της HF-LPME είναι ότι το μικρό μέγεθος των πόρων εξασφαλίζει τη μικρό-διύλιση άρα και πολύ καθαρά εκχυλίσματα. Αντίθετα η χρήση της SPME σε σύνθετα δείγματα συχνά χρειάζεται μια προεπεξεργασία του δείγματος, όπως φιλτράρισμα ή χρήση μεμβράνης για προστασία της SPME. Τέλος έχουν αναφερθεί φθορές της ίνας SPME που οδηγούν σε ανακρίβειες των μετρήσεων όταν υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων η/και γίνεται ρύθμιση του pH. Αυτό δεν συμβαίνει στην HF-LPME όπου η ιοντική ισχύς (ionic strength) ή/και το υψηλό ή χαμηλό pH του δείγματος δεν επηρεάζει την επαναληψιμότητα της μεθόδου η την κατάσταση της ίνας. Πάντως σε κάποιες περιπτώσεις στην HF-LPME δυο φάσεων η παρουσία αλάτων επηρεάζει την κινηματική της εκχύλισης και δεν αποδίδει την σημαντική αύξηση στην απόκριση του αναλυτικού εξοπλισμού που παρατηρείται στην SPME [7].

1.4 Τριών Φάσεων (Three Phase HF-LPME)

Στην τεχνική μικροεκχύλισης υγρής φάσης σωληνοειδούς ίνας τριών φάσεων που αναπτύχθηκε από τους Κ. Ε. Rassmusen και S. Pedersen-Bjergaard, η ουσία i εκχυλίζεται από κάποιο υδατικό διάλυμα (φάση δότη), μέσω του οργανικού διαλύτη που βρίσκεται ακινητοποιημένος στους πόρους της κούφιας ίνας (οργανική φάση) σε ένα άλλο υδατικό διάλυμα (φάση δέκτη) που βρίσκεται μέσα στην κοιλότητα της ίνας. Η οργανική φάση σε αυτή την περίπτωση παίζει το ρόλο του φράγματος μεταξύ των υδατικών διαλυμάτων του δότη και του δέκτη και τα εμποδίζει από το να αναμιχθούν. Αυτή η τεχνική συνήθως συνδυάζεται με HPLC ή με τριχοειδή ηλεκτροφόρηση (Capillary Electrophoresis) αφού και η φάση του δότη αλλά και του δέκτη είναι υδατική. Γενικά η LPME τριών φάσεων μπορεί να σχηματοποιηθεί ως εξής:

$$i_d \leftrightarrow i_{org} \leftrightarrow i_a$$

και χαρακτηρίζεται από τα $K_{org/d}$ και $K_{a/org}$ που είναι οι λόγοι κατανομής σε ισορροπία μεταξύ οργανικής φάσης-φάσης του δότη και του διαλύματος του δέκτη και της οργανικής φάσης αντίστοιχα. Ο συνολικός λόγος κατανομής μεταξύ δέκτη και δότη γράφεται:

$$K_{a/d} = K_{org/d} \cdot K_{a/org}$$

Η κατάλληλη προσαρμογή κάθε φορά της σύνθεσης των φάσεων δότη-δέκτη είναι κρίσιμη για την επιτυχία της μεθόδου [7].



Εικόνα 4, Τεχνική Μικροεκχύλισης Σωληνοειδούς Ίνας δυο και τριών φάσεων

1.5 Εφαρμογές της HF-LPME

Ένας μεγάλος αριθμός εφαρμογών της HF-LPME αφορά στον προσδιορισμό αρκετών ναρκωτικών ουσιών σε βιολογικά υγρά (αίμα, πλάσμα, ούρα, σίελα) όπως κοκαΐνη, αμφεταμίνες, μεθαδόνη, τετραυδροκανναβιόλη, ακόμα και σε συγκεντρώσεις λίγων μg/l.

Η μέθοδος σε συνδυασμό με GC, CE ή HPLC αποδίδει σε συγκεντρώσεις της τάξης μg/l, ακόμα και όταν εκχυλίζεται πολύ μικρή ποσότητα βιολογικών υγρών λόγω του δραστικού εμπλουτισμού του δείγματος, ενώ παράλληλα παρέχει άριστο καθαρισμό του δείγματος, αποκλείοντας από το δέκτη μακρομόρια και άλλες ενώσεις που θα μπορούσαν να δυσκολέψουν την ανάλυση.

Επίσης χρησιμοποιείται για την ανίχνευση φυτοφαρμάκων, διαφόρων ειδών ζιζανιοκτόνων, μυκητοκτόνων, παρασιτοκτόνων φθαλικών ενώσεων, στεροειδών αναβολικών, αντικαταθλιπτικών κ.α..[7]. Αναλυτική αναφορά υπάρχει στο Παράρτημα IV.

2. Χρωματογραφία – Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας (GC-FID)

Η εφεύρεση της πρώτης χρωματογραφικής τεχνικής αποδίδεται στο Ρώσο βοτανολόγο Μιχαήλ Τσβέτ ο οποίος κατά τη διάρκεια της έρευνας του σε σχέση με τη χλωροφύλλη το 1901 χρησιμοποίησε μια στήλη υγρής απορρόφησης για το διαχωρισμό βαφών φυτικής προέλευσης. Το φαινόμενο είχε παρατηρηθεί και πριν τον Τσβέτ αλλά η συνεισφορά του ήταν ότι το μετέτρεψε σε επιστημονική μεθοδολογία.

Ο όρος Χρωματογραφία καλύπτει τις τεχνικές διαχωρισμού ουσιών που βασίζονται στην διαφορετική κατανομή τους μεταξύ δυο φάσεων (κινητή-ακίνητη) σε ένα δυναμικό σύστημα [13].

2.1 Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography)

Στην Αέρια χρωματογραφία η κατανομή αεριοποιημένων ουσιών γίνεται μεταξύ μιας αδρανούς, αέριας, κινητής φάσης και μιας ακίνητης, υγρής ή στερεάς φάσης.

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων μια ουσία αλληλεπιδρά με την ακίνητη φάση είναι αρκετοί μερικοί εκ των οποίων περιγράφονται παρακάτω.

Ο πρώτος μηχανισμός είναι αυτός της διαφορετικής κατανομής (partitioning) μεταξύ των δυο φάσεων και αυτό γίνεται όταν η ακίνητη φάση αποτελείται από ένα σχετικά υδρόφοβο, μη πολικό υλικό. Μη πολικές ενώσεις όπως οι διαλύτες από την κινητή φάση κατανέμονται η διαλύονται στην ακίνητη φάση. Όσο όμως η κινητή φάση ανανεώνεται τόσο οι ενώσεις επανακατανέμονται στην κινητή φάση και μετακινούνται παρακάτω στη στήλη μέχρι να ξαναβρεθούν στην ακίνητη φάση. Αυτό επαναλαμβάνεται έως ότου η ουσία εξαχθεί από τη στήλη. Συνολικά ο χρόνος που θα περάσει μία ουσία στην ακίνητη φάση καθορίζει και το συνολικό χρόνο που θα περάσει μέσα στη στήλη.

Ο δεύτερος μηχανισμός κατακράτησης είναι η απορρόφηση (absorption). Αυτός περικλείει αρκετές χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη και της ακίνητης φάσης. Γενικά οι πολικές χαρακτηριστικές ομάδες που υπάρχουν στην ακίνητη φάση αλληλεπιδρούν με τα πολικά μόρια των ενώσεων, η ένταση της αλληλεπίδρασης καθορίζει το χρόνο παραμονής τους στη στήλη.

Άλλος μηχανισμός διαχωρισμού είναι η ιονανταλλαγή όπου ένα κατιόν η ανιόν από την ακίνητη φάση ανταλλάσσεται αντίστοιχα με ένα ανιόν η κατιόν από την προς διαχωρισμό ουσία. Χρησιμοποιείται κυρίως για το διαχωρισμό ανόργανων ουσιών αλλά σε κάποιο βαθμό και για οργανικές ουσίες που έχουν μια αρκετά πολική ομάδα ώστε να σχηματίζει ιόντα σε διάλυμα.

Έτσι τελικά η κάθε ουσία (σε συγκεκριμένες κάθε φορά πειραματικές συνθήκες) έχει ένα δικό της χαρακτηριστικό χρόνο έκλουσης μέσα από τη στήλη ενός χρωματογράφου και από αυτόν ταυτοποιείται ποιοτικά και ποσοτικά.

Στην εικόνα 5 φαίνονται τα κυριότερα μέρη ενός αέριου χρωματογράφου. Φαίνονται οι φιάλες των αερίων, το σύστημα έγχυσης του δείγματος, ο φούρνος, η στήλη, ο ανιχνευτής και το σύστημα κτήσης δεδομένων [14].

Το σημαντικότερο από τα αέρια που χρησιμοποιεί ο χρωματογράφος είναι το φέρων αέριο (carrier gas) που συνήθως είναι κάποιο από τα, ήλιο, άζωτο, υδρογόνο ή ένα μίγμα αργού και μεθανίου. Η λειτουργία του είναι να μεταφέρει το δείγμα μέσα στο σύστημα και η επιλογή του εξαρτάται από τον τύπο του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται [14].

Το σύστημα έγχυσης (injection port) διασφαλίζει την σωστή εισαγωγή του δείγματος στη στήλη, κρατά την πίεση και τη ροή σταθερή μέσα σε αυτή και ταυτόχρονα εμποδίζει την εισροή αέρα στο σύστημα [13].

Ο φούρνος είναι μια ακριβής διαδραστική συσκευή ρύθμισης της θερμοκρασίας με τη χρήση ρεύματος αέρα. Έχει αρκετό χώρο για την εκάστοτε στήλη και όμοια κατανομή θερμοκρασίας. Μπορεί να προγραμματιστεί για θερμοκρασιακές αλλαγές με συγκεκριμένο ρυθμό ή/και ισοθερμικές περιόδους, ενώ σημαντικό είναι να έχει γρήγορη απόκριση στις αλλαγές της και χαμηλή θερμοχωρητικότητα ώστε να κρυώνει γρήγορα στο τέλος της ανάλυσης [13].

Η στήλη (column) περιέχει την ακίνητη φάση και είναι υπεύθυνη για τον διαχωρισμό των συστατικών του δείγματος. Υπάρχουν δυο είδη στηλών, η γεμισμένη (packed) και η τριχοειδής (capillary) ενώ υπάρχουν δεκάδες ακίνητες φάσεις προς χρήση και η επιλογή της κατάλληλης κάθε φορά είναι μια διαδικασία εξαρτώμενη από πολλούς παράγοντες [15].

Ο ανιχνευτής (ion detector) είναι μια συσκευή που ανιχνεύει την παρουσία ουσιών διαφορετικών από το φέρων αέριο και μετατρέπει αυτή την πληροφορία σε ηλεκτρικό σήμα. Τα χαρακτηριστικά του είναι η εκλεκτικότητα, δηλαδή το κατά πόσο μπορεί να ανιχνεύσει το είδος των ουσιών που μας ενδιαφέρει αφού δεν αντιδρούν όλοι οι ανιχνευτές σε όλες τις ουσίες και η ευαισθησία, δηλαδή το κατώφλι της συγκέντρωσης πάνω από το οποίο μπορεί να ανιχνεύσει μια ουσία [14].

Τέλος το σύστημα καταγραφής των δεδομένων που μέσω του κατάλληλου ηλεκτρικού/ ηλεκτρονικού κυκλώματος (ενισχυτής σήματος, ADC), 'μεταφράζει' το ηλεκτρικό σήμα του ανιχνευτή σε χρωματογράφημα , όπου το εμβαδόν μιας κορυφής είναι ανάλογο της μάζας της στο δείγμα που εγχύεται [14].



Εικόνα 5, Κυριότερα στοιχεία Χρωματογράφου

2.2 Αρχές Ανιχνευτή Ιονισμού Φλόγας (Flame Ionization Detector)

Η μέθοδος που χρησιμοποιεί ο FID για την ανίχνευση ενώσεων στηρίζεται στο γεγονός ότι οι περισσότερες οργανικές ενώσεις όταν πυρολύονται στη θερμοκρασία μιας φλόγας αέρα/ υδρογόνου (περίπου στους 2000 °C), παράγουν ιοντικά ενδιάμεσα προϊόντα. Μόνο με την παρουσία υδρογόνου και φέροντος αερίου, ο ιονισμός είναι πολύ μικρός και το σήμα (ρεύμα) που παράγεται από τον ανιχνευτή είναι λιγοστό.

Όταν όμως μόρια κάποιας ουσίας που περιέχονται στο φέρων αέριο εξαχθούν από τη στήλη και περάσουν στον ανιχνευτή, καίγονται στη φλόγα και παράγουν έτσι ιόντα που κινούνται προς το ηλεκτρόδιο συλλέκτη λόγω της διαφοράς δυναμικού μεταξύ του jet και του ηλεκτρόδιου.

Το ρεύμα που παράγεται ως αποτέλεσμα του ιονισμού, ενισχύεται και οδηγείται στον καταγραφέα. Ο ιονισμός ενώσεων του άνθρακα μέσα σε μια φλόγα αποτελεί μια διαδικασία που λίγο κατανοητή είναι ακόμη και σήμερα, αλλά παρόλα αυτά είναι γνωστό ότι ο αριθμός των ιόντων που παράγονται σε αυτή είναι ουσιαστικά ανάλογος με τον αριθμό των αναγόμενων ατόμων άνθρακα (reduced carbon atoms) στη φλόγα. Έτσι μπορεί να γίνει όχι μόνο ποιοτική αλλά και ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος [13] [15].



Εικόνα 6, Τομή Ανιχνευτή Ιονισμού Φλόγας

Ο FID είναι σχεδιασμένος για την ανίχνευση οργανικών ενώσεων, αφού ενώσεις που δεν περιέχουν άνθρακα δεν μπορούν να ανιχνευτούν. Επιπρόσθετα δεν μπορεί να ανιχνεύσει μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, υδροκυάνιο, φορμαλδεΰδη και φορμικό οξύ. Ο FID ήταν ο δημοφιλέστερος ανιχνευτής στη δεκαετία του '80 ενώ και σήμερα παραμένει σε ευρεία χρήση λόγω του μεγάλου εύρους γραμμικής απόκρισης που έχει [13] [15].

2.3 Στόχος της παρούσας εργασίας

Η μέθοδος μικροεκχύλισης υγρής φάσης σωληνοειδούς ίνας είναι μια ευρέως διαδεδομένη, αξιόπιστη και αναγνωρισμένη μέθοδος προετοιμασίας δείγματος.

Παρόλα αυτά οι ακριβείς μηχανισμοί της και ο τρόπος που αυτοί επηρεάζουν τα αποτελέσματα της δεν είναι ακόμα ξεκάθαρα εξακριβωμένοι. Ο στόχος της παρούσας εργασίας μέσω της κατανόησης, της μοντελοποίησης και της σύγκρισης των πειραματικών δεδομένων με τα αποτελέσματα του μοντέλου δεν είναι η άμεση πρόβλεψη συγκεντρώσεων με τη χρήση του για άλλες ουσίες ή/και με άλλες φάσεις δότη και δέκτη, αλλά η κατανόηση των παραμέτρων και των μηχανισμών μέσω των οποίων επηρεάζεται η σταθερότητα και η αποτελεσματικότητα της μεθόδου ώστε να βγουν χρήσιμα συμπεράσματα για την περαιτέρω βελτίωση της επαναληψιμότητας και της αξιοπιστίας της.

3. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs)

Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες είναι μόρια που αποτελούνται από δυο η περισσότερους συγχωνευμένους δακτυλίους των έξι ατόμων άνθρακα (βενζόλιο) και χαρακτηρίζονται από δεσμούς σ μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα. Οι επίπεδοι δακτύλιοι μοιράζονται ζευγάρια π-ηλεκτρονίων σε μοτίβο ομοιοπολικών δεσμών, έτσι παράγονται πάνω από δέκα χιλιάδες πιθανές μοριακές κατασκευές ενώ στη φύση συναντώνται περίπου εκατό από αυτές που ποικίλουν από το σχετικά απλό, δυο δακτυλίων ναφθαλένιο έως πολύπλοκες ενώσεις πολλών δακτυλίων με ποικιλία χαρακτηριστικών ομάδων που αντικαθιστούν τα άτομα υδρογόνου στις περιφέρειες των δακτυλίων, όπως για παράδειγμα το τετραμεθυλικό-βενζο(α)πυρένιο[1].

Οι συνηθέστερες χρήσεις τους είναι στην αρωματοποιία, στην κατασκευή λάστιχων, στη φαρμακοβιομηχανία, στην παραγωγή βαφών, κατασκευή πλαστικών, ως κατάλοιπα απόσταξης του πετρελαίου στην άσφαλτο, μικροβιοκτόνων και στην επιστημονική έρευνα όπου χρειάζεται να παραχθούν σε καθαρή μορφή για πειραματικούς σκοπούς. Σε αυτή την καθαρή τους μορφή και σε συνήθεις συνθήκες περιβάλλοντος συνήθως είναι άχρωμα, ωχρά η κίτρινο-πράσινα στερεά [2].



Εικόνα 7, Στερεοχημική απεικόνιση βενζολίου

3.1 Εκπομπές στο περιβάλλον

3.1.1 Αέρας

Οι περισσότερες από τις άμεσες απελευθερώσεις PAHs στο περιβάλλον γίνονται στην ατμόσφαιρα και προέρχονται από φυσικές αλλά και ανθρωπογενείς πηγές, με τις τελευταίες να κυριαρχούν ποσοτικά. Οι PAHs στην ατμόσφαιρα είναι κυρίως προσροφημένοι στην σωματιδιακή ύλη ωστόσο συχνά βρίσκονται και στην αέρια φάση. Η οικιακή καύση ξυλείας είναι γενικότερα η μεγαλύτερη πηγή τους στην ατμόσφαιρα ενώ οι κυριότερες φυσικές πηγές των αιωρούμενων PAHs είναι οι φωτιές σε δάση και οι ηφαιστειακές εκρήξεις. Ο σημαντικότερος τρόπος παραγωγής τους είναι η ατελής καύση οργανικών ουσιών. Άλλες σημαντικές ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν την βιομηχανική παραγωγή ενέργειας, αποτέφρωση, παραγωγή κοκ, πίσσας, ασφάλτου και την καταλυτική διάσπαση του πετρελαίου.

Αιθάλη από την καύση καπνού (κάπνισμα), μη αεριζόμενοι θερμαντήρες χώρου κηροζίνης (ακτινοβολίας και συμμεταφοράς) και συσκευές θέρμανσης η μαγειρικής που χρησιμοποιούν φυσικό αέριο είναι σημαντικές πηγές εσωτερικών χώρων. Οι ακίνητες πηγές είναι υπεύθυνες για περίπου το 80% των συνολικών ετήσιων εκπομπών PAHs ενώ οι υπόλοιπες προέρχονται από κινητές πηγές. Από τις τελευταίες οι σημαντικότερες καυσαέρια ογημάτων που κινούνται βενζινοκινητήρες είναι τα uε και πετρελαιοκινητήρες. Οι κινητές πηγές είναι οι κυριότεροι συντελεστές στην παρουσία των PAHs στην ατμόσφαιρα αστικών και ημιαστικών περιοχών. Η σύνθεση/αναλογία των PAHs που εκπέμπονται από την κάθε πηγή, εξαρτάται άμεσα από το πώς γίνεται η καύση σε αυτή. Για παράδειγμα οι εκπομπές από την οικιακή καύση ξύλου περιέχουν περισσότερο ακεναφθένιο από οποιονδήποτε άλλο PAH, ενώ οι εκπομπές οχημάτων είναι συνήθως πλούσιες σε βενζο[g,h,i]περυλένιο και πυρένιο [3].

3.1.2 Νερό

Στις σημαντικές πηγές για τα επιφανειακά ύδατα περιέχονται οι εναποθέσεις των αιωρούμενων PAHs, δημοτικές εκκενώσεις υγρών αποβλήτων, αστικές εκροές μετά από βροχοπτώσεις, εκροές από περιοχές αποθήκευσης άνθρακα, βιομηχανίες επεξεργασίας ξύλου και πετρελαιοκηλίδες. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι περίπου 1.5 τόνοι βενζο[α]πυρενίου αποδεσμεύτηκαν στο περιβάλλον από υγρά απόβλητα διυλιστηρίων πετρελαίου στις Η.Π.Α. το 1977. Το μεγαλύτερο ποσοστό PAHs πιστεύεται ότι είναι αποτέλεσμα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης εν τούτοις για την καθεμία περίπτωση ενός όγκου ύδατος η κυρίαρχη πηγή μπορεί να διαφέρει [3].

3.1.3 Έδαφος

Οι περισσότεροι από τους PAHs στο χώμα εικάζεται ότι είναι αποτέλεσμα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης μετά από τοπική ή μεγάλης κλίμακας μεταφορά. Η παρουσία τους στο έδαφος περιοχών απομονωμένων από οποιαδήποτε βιομηχανική δραστηριότητα υποστηρίζει αυτή την υπόθεση. Άλλες πιθανές πηγές είναι η εναπόθεση λάσπης από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, καυσαέρια οχημάτων, άρδευση με εκροές από φούρνους κοκ, προϊόντα διήθησης από αποθήκες ασφαλτούχου άνθρακα, και χρήση εδαφικού κομπόστ και λιπασμάτων. Οι πρωταίτιες πηγές κατά μήκος αυτοκινητόδρομων η επαρχιακών δρόμων είναι τα καυσαέρια οχημάτων και οι εκπομπές από τη φθορά των ελαστικών και της ασφάλτου. Το έδαφος μπορεί επίσης να είναι βεβαρημένο με PAHs στις περιπτώσεις που υπάρχει εκεί βιομηχανία παραγωγής κοκ, creosote, φυσικού αερίου, διατήρησης ξυλείας, κ.τ.λ. [3].

3.2 Τύχη των PAHs στο περιβάλλον

Ο κύκλος των PAHs σε παγκόσμια κλίμακα μπορεί να συνοψισθεί στα εξής: Μετά την απελευθέρωση τους στην ατμόσφαιρα υπόκεινται σε μικρής ή μεγάλης κλίμακας μεταφορά και απομακρύνονται μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης στο έδαφος, στο νερό και τη βλάστηση [3].

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι ένας σημαντικός τρόπος εισόδου τους στα επιφανειακά ύδατα. Υπολογίζεται ότι 40-80% των PAHs που καταλήγουν στους ωκεανούς προέρχεται από ατμοσφαιρικές πηγές. Οι συνολικές ατμοσφαιρικές τους εισροές στη Μεσόγειο θάλασσα εκτιμώνται σε 35-70 tons/year. [5] Στο νερό υπόκεινται σε εξαέρωση, φωτόλυση, οξείδωση, βοιαποδόμηση, δέσμευση από αιωρούμενα στερεά ή ιζήματα, η συσσώρευση σε υδρόβιους οργανισμούς (με συντελεστές βιοσυσσώρευσης που κυμαίνονται από 10 έως 10.000). Στα ιζήματα βιοαποδομούνται η συσσωρεύονται σε υδρόβιους οργανισμούς (με συντελεστές βιοσυσσώρευσης που κυμαίνονται από 10 έως 10.000). Στα ιζήματα βιοαποδομούνται η συσσωρεύονται σε υδρόβιους οργανισμούς (με συντελεστές βιοσυσσώρευσης που κυμαίνονται από 10 έως 10.000). Στα ιζήματα βιοαποδομούνται η συσσωρεύονται σε υδρόβιους οργανισμούς (με συντελεστές βιοσυσσώρευσης που κυμαίνονται από 10 έως 10.000). Στα ιζήματα βιοαποδομούνται η συσσωρεύονται σε υδρόβιους οργανισμούς. Στο έδαφος μπορεί να αεριοποιηθούν, να αποδομηθούν αβιοτικά (φωτόλυση και οξείδωση), να βιοαποδομηθούν η να συσσωρευτούν σε φυτά και τέλος να εισαχθούν σε νερό του εδάφους (επιφανειακά η υπόγεια) και έτσι να μεταφερθούν μέσα στον εκάστοτε υδροφορέα. Η μεταφορά και η κατανομή τους στο περιβάλλον καθορίζεται σε ένα μεγάλο βαθμό από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες όπως, διαλυτότητα τους στο νερό, τάση ατμών, σταθερά του νόμου του Henry, συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού K_{ow} , συντελεστής κατανομής οργανικού

3.3 Τρόποι έκθεσης του ανθρώπου

Οι PAHs υπάρχουν σε αέρια αλλά και σε σωματιδιακή μορφή στην ατμόσφαιρα. Και οι δυο αυτές μορφές μπορούν να έρθουν σε επαφή με ζωντανούς οργανισμούς, είτε εξωτερική μέσω του δέρματος, είτε εσωτερική μέσω της αναπνοής, δηλαδή των πνευμόνων ή της κατάποσης τους αν βρίσκονται στο νερό η σε τροφές. Αυτό σε συνδυασμό με την ιδιότητα της βιοσυσσώρευσης λόγω της μεγάλης τους λιποδιαλυτότητας, αλλά και τις επιπτώσεις τους που περιγράφονται παρακάτω τους κάνει επικίνδυνους η/και τοξικούς [4].

Η παρουσία τους στο πόσιμο νερό μπορεί να οφείλεται στο ότι επιφανειακά η υπόγεια ύδατα χρησιμοποιούνται ως πηγές ύδρευσης χωρίς επεξεργασία ή στη χρήση πίσσας ως υλικό επικάλυψης των σωλήνων στα δίκτυα διανομής νερού, αφού αυτό επιτρέπεται ακόμα από τη νομοθεσία αρκετών χωρών. Έχει αναφερθεί ότι υψηλές

συγκεντρώσεις PAHs πρέπει να αναμένονται στο πόσιμο νερό που προέρχεται από πηγές όπως εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού και λεκάνες απορροής που συγκεντρώνουν βρόχινο νερό [5].

Ακόμη το κάπνισμα, πηγές καύσης όπως μαγείρεμα και θέρμανση με τη χρήση φυσικού αερίου, ξυλόσομπες και τζάκια είναι διαδικασίες που εκθέτουν τους κατοίκους μιας οικίας σε PAHs που έχουν παραχθεί μέσα σε αυτή και δεν οφείλονται σε εξωτερικές πηγές [6].

3.4 Επιπτώσεις στην υγεία

Οι PAHs συνήθως παράγονται και βρίσκονται μαζί στο περιβάλλον και οι περισσότεροι έχουν όμοιες τοξικολογικές επιπτώσεις.

Αν και υπάρχουν μεγάλες βάσεις δεδομένων για την τοξικότητα σύνθετων μιγμάτων που περιέχουν PAHs, (όπως μαζούτ, διάφορα αποστάγματα υψηλού σημείου βρασμού, σύνθετα πετρελαϊκά προϊόντα, πίσσα, άσφαλτος, creosote και προϊόντα υγροποίησης του άνθρακα), αυτές δεν χρησιμοποιούνται. Αυτό γιατί είναι δύσκολο να διαπιστωθεί η τοξικότητα του κάθε PAH ξεχωριστά λόγω της παρουσίας και άλλων τοξικών ενώσεων σε αυτά η/και των πιθανών αλληλεπιδράσεων που μπορεί να υπάρχουν μεταξύ τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι έρευνες για τις επιπτώσεις των PAHs απευθείας στον άνθρωπο να είναι λιγοστές και ασαφείς αφού οι περιπτώσεις έκθεσης ανθρώπων αυστηρά σε μια τοξική ουσία αυτού του είδους είναι ελάχιστες [3].

Οι έρευνες που αναφέρονται παρακάτω έχουν γίνει σε χάμστερ (τρωκτικά γένους cricetus). Οι οργανισμοί των εν λόγω τρωκτικών έχουν πολλές ομοιότητες με τον ανθρώπινο οργανισμό και για αυτό χρησιμοποιούνται ως πειραματόζωα για την αποτίμηση των τοξικολογικών επιπτώσεων διαφόρων ουσιών σε αυτά οι οποίες δυνητικά θα μπορούσαν να είναι όμοιες και στον άνθρωπο.

Μετά από πειράματα έκθεσης τρωκτικών του γένους cricetus σε διάφορους PAHs κάποιες από τις επιπτώσεις που παρατηρήθηκαν ήταν οι ακόλουθες:

Όγκοι στον φάρυγγα και τον λάρυγγα, σημαντική αύξηση σε όλους τους όγκους των πνευμόνων, μυελοτοξικότητα, απλαστική αναιμία, στειρότητα στους απογόνους των υποκειμένων, μειωμένο βάρος απογόνων κατά τη μεταγεννητική ανάπτυξη, ήπιοι προστομαχικοί όγκοι, όγκοι στήθους, αύξηση ηπατικού βάρους κ.α. [3].

4. Οργανολογία

Το σύνολο του εργαστηριακού εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας αναφέρεται αναλυτικά παρακάτω.

- Τολουόλιο (Suprasolv grade), Merck (Darmstadt, Germany)
- Ακετόνη (Suprasolv grade), Merck (Darmstadt, Germany)
- Ακετονιτρίλιο (Suprasolv grade), Merck (Darmstadt, Germany)
- Απιονισμένο νερό μέσω του συστήματος EASYpure RF της Barnstead/Thermolyne (Dubuque, U.S.A.)
- PAHs: Ναφθαλένιο, Ακεναφθένιο, Φλορανθένιο, καθαρότητας > 98% Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany)
- Κοίλη μεμβράνη πολυπροπυλενίου, (Accurel Q 3/2), πάχος τοιχωμάτων 200 μm, εσωτερική διάμετρος 600μm, (Membrana, Wuppertal, Germany)
- Σύριγγα 10 μl Hamilton Gastight (Hamilton Bonaduz, Switzerland), Μοντέλο 701 SNR, με αμβλεία βελόνα, (5,1 cm μήκος, 0,071 cm O.D., 0.015 cm I.D.)
- Σύστημα GC-FID 17A, Shimadzu Gas Chromatography
- Χρωματογραφική στήλη Agilent Technologies Inc., HP-5 MS, μήκος 30m, διάμετρος 0,25mm, πάχος υλικού πλήρωσης 0,25 μm
- Ελαστικό πώμα για το GC, Thermogreen LB-2 (Supelco)
- Ηε ως φέρον αέριο καθαρότητας > 99,999 %
- $H_2 \omega_{\zeta} \alpha \epsilon \rho_{10} \kappa \alpha \delta \sigma_{1\zeta} \kappa \alpha \theta \alpha \rho \delta \tau_{17} \tau_{2\zeta} > 99,999 \%$
- Γυάλινα φιαλίδια των 7, 15 ml (Supelco, Bellefonte U.S.A.)
- Μαγνητικός αναδευτήρας με γυάλινη επικάλυψη (8mm x 3mm)
- Συσκευή ανάδευσης Heidolph MR3001K, Ισχύς 800W

5. Πειραματική διαδικασία

5.1 Χαρακτηριστικά Ενώσεων της Παρούσας Εργασίας.

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 1), παρατίθενται οι κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες σε σχέση με την παρούσα εργασία και στην εικόνα 8 η στερεοχημική μορφή των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το πείραμα.

	Ναφθαλένιο	Ακεναφθένιο	Φλορανθένιο
Χημικός τύπος	C ₁₀ H ₈	$C_{12}H_{10}$	$C_{16}H_{10}$
Μοριακό βάρος	128,17	154,21	202,26
Σ. τήξης (°C)	81	96,2	108,8
Σ. βρασμού (°C)	218	279	383
Μοριακή συνεκτικότητα Χ	3,405	4,445	5,565
Υδατική διαλυτότητα (mg/l)	30,76	4,47	0,26
Τάση ατμών (Pa στους 25 °C)	10,9	0,596	0,254
Σταθερά Henry (Atm*m ³ /mol)	4,5*10 ⁻³	2,4*10 ⁻⁴	1,95*10 ⁻³
Συντελεστής κατανομής Κ _{ow}	2300	21000	340000
Συντελεστής κατανομής Κ _{tw}	12418	86413	3016338

Πίνακας 1, Σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των προς χρήση ενώσεων



Εικόνα 8, Στερεοχημική απεικόνιση μορίων του Ναφθαλενίου, Ακεναφθενίου και Φλορανθενίου

5.1.1 Εισαγωγή στην Πειραματική Διαδικασία

Οι υπό μελέτη ουσίες ήταν το ναφθαλένιο, το ακεναφθένιο και το φλορανθένιο με διαλύτη οργανικής φάσης (δέκτη) το τολουόλιο. Η επιλογή αυτή έγινε λόγω της μικρής γενικά πολικότητας των συγκεκριμένων ενώσεων που έχει ως συνέπεια τη μικρή διαλυτότητα τους στο νερό (δότης) και την εύκολη διάλυση τους στο τολουόλιο και παράλληλα τον κλιμακούμενο συντελεστή κατανομής τους μεταξύ τολουολίου–νερού που ξεκινά από $12 \cdot 10^3$ για το ναφθαλένιο και φθάνει μέχρι $6 \cdot 10^6$ για το ακεναφθένιο περίπου.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε, ήταν η εξής:

Παρασκευή 100 ml αποθεματικού διαλύματος (stock solution), συγκέντρωσης 500 mg/l σε ακετόνη, το οποίο φυλασσόταν μακριά από φως και σε θερμοκρασία συντηρούμενο στους 4 °C, από όπου και παρασκευάσθηκαν τα μικρότερης συγκέντρωσης υδατικά διαλύματα για τις καθημερινές μετρήσεις.

5.2 Ίνες

Αρχικά έπρεπε να ετοιμασθούν οι ίνες αφού στο εμπόριο προσφέρονται με μήκος 1m, οπότε για να χρησιμοποιηθούν έπρέπε να κοπούν στο κατάλληλο κάθε φορά μήκος και να καθαριστούν.



Εικόνα 9, Ίνες πολυπροπυλενίου που χρησιμοποιήθηκαν στην Μικροεκχύλιση

Οι ίνες είναι φτιαγμένες από πολυπροπυλένιο, πορώδεις με μέσο μέγεθος πόρων 0,2 μm, εσωτερική διάμετρο 600 μm και εξωτερική 800 μm (εικόνα 10). Έτσι βυθίζοντας την ίνα στον οργανικό διαλύτη σχηματίζεται μια μηχανικά στηριζόμενη υγρή μεμβράνη. Ο διαλύτης διεισδύει στους πόρους της και 'περιορίζεται' λόγω τριχοειδών δυνάμεων και

δυνάμεων συνάφειας μέσα στο πορώδες δίκτυο που την αποτελεί. Το υψηλό της πορώδες επιτρέπει την ακινητοποίηση μιας αξιόλογης ποσότητας διαλύτη στη μορφή ενός λεπτού φιλμ [17].

Για τους σκοπούς αυτής της εργασίας το μήκος της ίνας επιλέχθηκε στα 13 mm που σημαίνει ότι η χωρητικότητα τους θα είναι περίπου στα 3 μl. Τα μεγέθη αυτά έχουν προσαρμοστεί σε σχέση με το μέγεθος των φιαλιδίων και κατά συνέπεια των όγκων των υδατικών διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στις εκχυλίσεις. Ο καθαρισμός των ινών έγινε με βύθιση σε καθαρή ακετόνη και ταυτόχρονη έκθεση τους σε υπέρηχους για περίπου δεκαπέντε min, ενώ έπειτα αφέθηκαν να στεγνώσουν για ένα εικοσιτετράωρο τουλάχιστον, σε όχι αεροστεγώς κλειστό δοχείο ώστε να μην εμποδιστεί η εξάτμιση της ακετόνης, άρα και η ξήρανση των ινών.

Τα τεμάχια των ινών της HF-LPME κόβονται με το χέρι οπότε αποκλίσεις στο μήκος ή διακυμάνσεις στο πάχος των τοιχωμάτων είναι δυνατόν να υπάρχουν και μπορούν να αλλοιώσουν τον εμπλουτισμό των ουσιών, ειδικά όταν χρησιμοποιείται η μέθοδος δυο φάσεων. [7] Ακόμα μικρές διαφορές στη θερμοκρασία μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τους συντελεστές μεταφοράς μάζας και τους συντελεστές κατανομής των ουσιών οπότε τελικά και τον ρυθμό της εκχύλισης.



Εικόνα 10, Μικροσκοπική δομή ινών πολυπροπυλενίου

5.3 Διαδικασία Εκχύλισης

Σε ένα καθαρό γυάλινο φιαλίδιο το οποίο ήδη περιέχει ένα μαγνητικό αναδευτήρα με γυάλινη επένδυση για την αποφυγή επιμόλυνσης του δείγματος, τοποθετούνται x ml (5, 9 ή 15ml) του εκάστοτε προς εκχύλιση υδατικού διαλύματος. Το φιαλίδιο ακινητοποιείται με τη βοήθεια βραχιόνων πάνω στη συσκευή ανάδευσης.

Η σύριγγα αφού έχει καθαριστεί επανειλημμένα με ακετόνη, ακετονιτρίλιο και έχει στεγνώσει για μερικά λεπτά πριν κάθε εκχύλιση, αναρροφά 3 μl τολουόλιο, αμέσως αναρροφά άλλα 3 μl υπερκαθαρό νερό και στη συνέχεια στερεώνεται πάνω της η ίνα. Αυτή η διαδικασία γίνεται με το χέρι, έτσι πρέπει οι κινήσεις να είναι προσεκτικές για να αποφευχθεί η αλλοίωση των χαρακτηριστικών της ίνας αφού αυτό θα έχει επίπτωση στην ικανότητα της στην εκχύλιση και μπορεί να αλλοιώσει αποτέλεσματα.



Εικόνα 11, Εκτέλεση Μικροεκχύλιση Σωληνοειδούς Ίνας δυο φάσεων με προφανή λάθη όπως ο μη κατακόρυφος προσανατολισμός της ίνας και η παγιδευμένη φυσαλίδα

Επίσης πρέπει να αποφευχθεί η παγίδευση φυσαλίδων αέρα στην ίνα (όπως φαίνεται στην εικόνα 11) αφού αυτό μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα αποτελέσματα της εκχύλισης ενώ η τοποθέτηση της ίνας πρέπει να γίνεται όσο το δυνατόν πάνω στον άξονα του κυλίνδρου που σχηματίζει το υδατικό διάλυμα για να μην υπάρχει διαφορετική

επιρροή της ανάδευσης κάθε φορά. Αυτή βυθίζεται σε τολουόλιο για μερικά δευτερόλεπτα για να εμποτιστεί σε αυτό και έπειτα η περίσσεια του τολουολίου απομακρύνεται από την ίνα πιέζοντας το έμβολο της σύριγγας ώσπου να φύγει όλο το νερό από μέσα της.

Έπειτα με ταχύτητα για να αποφευχθεί εξάτμιση του τολουολίου η ίνα βυθίζεται στο προς εκχύλιση διάλυμα και το τολουόλιο οδηγείται με άδειασμα της σύριγγας στο εσωτερικό της ίνας, ταυτόχρονα αρχίζει η ανάδευση και η χρονομέτρηση. Όταν η εκχύλιση τελειώσει, με το τράβηγμα του εμβόλου της μικροσύρριγγας αναρροφούνται 1,4 μl τολουολίου και γρήγορα αφαιρείται η ίνα για να γίνει η έγχυση στον Αέριο Χρωματογράφο.

5.4 Διαδικασία Διαχωρισμού-Ποσοτικοποίησης

Ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιούσε ως φέρον αέριο το ήλιο, ενώ το υδρογόνο και ο ατμοσφαιρικός αέρας (ως πηγή O₂) έκαναν δυνατή την καύση των εξερχόμενων από τη στήλη ουσιών στον ιονιστή φλόγας. Η μέθοδος έγχυσης ήταν η 'μη διαχωρισμένη' (splitless flow). Είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται συχνότερα όταν πρόκειται για πολύ μικρές συγκεντρώσεις στο δείγμα. Σε αυτή όλο σχεδόν το δείγμα που εγχύεται φτάνει τελικά στη χρωματογραφική στήλη.

Ο φούρνος του Χρωματογράφου προγραμματίστηκε να αρχίζει από τη θερμοκρασία των 60 °C και να μένει σε αυτή για ένα λεπτό. Έπειτα η θερμοκρασία ανεβαίνει με ρυθμό 10 °C /min έως τους 150 °C και τότε να αλλάζει το ρυθμό σε 5 °C/min έως τους 270 °C. Έπειτα η θερμοκρασία έμενε σταθερή για 1 min έως το τέλος της ανάλυσης. Συνολικά η κάθε ανάλυση είχε διάρκεια 35 min.



Εικόνα 12, Ο Χρωματογράφος Shimadzu GC-17Α και το καταγραφικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκαν

6. Πειραματικές μετρήσεις

6.1 Διαδικασία

Παρακάτω περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε ώστε να διασφαλιστεί η γραμμικότητα της μεθόδου και να βρεθεί ο συσχετισμός μεταξύ εμβαδού κορυφής χρωματογραφήματος και πραγματικής συγκέντρωσης του διαλύματος έγχυσης στον Αέριο Χρωματογράφο για κάθε ένωση.

6.1.1 Γραμμικότητα Χρωματογράφου με Απευθείας Έγχυση

Πριν από την έναρξη των εκχυλίσεων έγινε επιβεβαίωση της γραμμικότητας του GC-FID με την απευθείας έγχυση (direct injection) σε αυτόν διαλυμάτων του κάθε υδρογονάνθρακα σε ακετόνη. Οι εγχύσεις ήταν σταθερού όγκου, V= 1.4 μl, και διαφορετικών συγκεντρώσεων ώστε να φανεί η απόκριση του συστήματος σε εμβαδόν κορυφής χρωματογραφήματος στην κάθε συγκέντρωση.

Οι συγκεντρώσεις ήταν 10, 100, 500 και 1000 mg/l και οι μετρήσεις έγιναν δυο φορές για κάθε συγκέντρωση.

Στην απευθείας έγχυση διαφορετικών συγκεντρώσεων ο χρωματογράφος βρέθηκε να αποκρίνεται σχεδόν γραμμικά και για τις τρεις ουσίες για τις οποίες ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) βρέθηκε αρκετά κοντά στη μονάδα, πίνακας 2.

	Εξίσωση	R^2
Ναφθαλένιο	y = 5374,8x + 90837	0,9932
Ακεναφθένιο	y = 5512,8x + 10734	0,9999
Φλορανθένιο	y = 4953,8x - 31043	0,9976

Πίνακας 2, Συντελεστές συσχέτισης στην απευθείας έγχυση για την κάθε ένωση

6.1.2 Γραμμικότητα με χρήση της Μεθόδου Μικροεκχύλισης

Έπειτα, έγινε επιβεβαίωση της γραμμικότητας της μεθόδου μικροεκχύλισης (HF-LPME) με εκχυλίσεις υδατικών διαλυμάτων γνωστών συγκεντρώσεων 1,10,50 και 100 mg/l της κάθε ουσίας με σταθερό όγκο υδατικού διαλύματος 5 ml και ίδιο χρόνο 15 min, που και αυτές έγιναν από δυο φορές.

Σκοπός των παραπάνω ήταν να συσχετισθεί το εμβαδόν των κορυφών που παρήχθησαν από την εκχύλιση διαλυμάτων με τη (γνωστή) συγκέντρωση τους. Η γραμμική απόκριση και αυτή τη φορά ήταν εξαιρετική αφού ο συντελεστής συσχέτισης (R²) και πάλι ήταν πολύ κοντά στη μονάδα, πίνακας 3.

	Εξίσωση	R
Ναφθαλένιο	y = 3174,3x - 1268,6	0,9993
Ακεναφθένιο	y = 1164,2x + 2055,4	0,9986
Φλορανθένιο	y = 1152,8x + 1431,4	0,9954

Πίνακας 3, Συντελεστές συσχέτισης στην Μικροεκχύλιση για την κάθε ένωση

6.1.3 Αντιστοιχία Εμβαδού Χρωματογραφήματος – Αληθινής Συγκέντρωσης

Έστω ότι γίνεται απευθείας έγχυση σε Αέριο Χρωματογράφο, διαλύματος όγκου V μίας ουσίας γνωστού μοριακού βάρους MB, γνωστής συγκέντρωσης C (οπότε είναι γνωστή και η μάζα της ένωσης σε αυτό) και το αποτέλεσμα είναι χρωματογράφημα εμβαδού A.

Εφόσον η απόκριση του συστήματος είναι γραμμική, ισχύει ότι ο λόγος M_{di}/A_{di} είναι σταθερός, όπου M_{di} η μάζα της ένωσης που εγχύεται απευθείας και A_{di} το εμβαδόν του χρωματογραφήματος της. Έτσι από τα παραπάνω μπορεί να υπολογιστεί η μάζα και τελικά η συγκέντρωση οποιουδήποτε άγνωστης συγκέντρωσης διαλύματος της συγκεκριμένης ένωσης εάν γνωρίζουμε το εμβαδόν του χρωματογραφήματος του σύμφωνα με τον τύπο:

$$M_{org} = A_{org} \cdot M_{di} / A_{di}$$

Με το ίδιο τρόπο και εφόσον έχουμε προσδιορίσει ότι η HF-LPME ανταποκρίνεται γραμμικά σε σχέση με την συγκέντρωση, βρίσκουμε την συγκέντρωση της εκχυλιζόμενης ένωσης στο δ/μα του δέκτη, γνωρίζοντας το εμβαδόν της κορυφής που προκαλεί.

6.2 Εκχύλιση

Τέλος με την παρακάτω διαδικασία έγινε η διερεύνηση της απόκρισης της μεθόδου σε σχέση με τον χρόνο και τον όγκο εκχύλισης.

Παρασκευή υδατικού διαλύματος συγκέντρωσης 10 μg/ml για την πραγματοποίηση των εκχυλίσεων HF-LPME.

Τοποθέτηση 5ml από το υδατικό διάλυμα σε καθαρό γυάλινο φιαλίδιο των 7 ml και έναρξη της εκχύλισης με ανάδευση στις 1000 rpm στους 20 °C περίπου (θερμοκρασία περιβάλλοντος), η διάρκεια της οποίας είναι 5 min και άμεση έγχυση του εκχυλίσματος στον Χρωματογράφο.

Μετά το τέλος αυτής της διαδικασίας ακολουθεί μια επανάληψη χωρίς καμιά αλλαγή των παραμέτρων για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων και ελαχιστοποίηση της πιθανότητας λάθους.

Ακολούθησαν ζεύγη εκχυλίσεων διάρκειας 10, 15, 20 και 30 min με τον ίδιο τρόπο. Ολόκληρη η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε επίσης με όγκους εκχύλισης 9 και 15 ml και για τους τρεις Υδρογονάνθρακες.

Επίσης έγιναν δυο σειρές εκχυλίσεων υδατικού διαλύματος ακεναφθένιου 10 μg/ml από όγκο 5 ml σε χρόνους 5, 10, 15, 20 και 30 min στις οποίες έγινε προσθήκη τολουολίου στο υδατικό διάλυμα πριν την εκχύλιση.

Στην μια η προσθήκη ήταν 1 μl με απευθείας έγχυση, ανάδευση και στην άλλη, ποσότητα υπερκαθαρού νερού με σχεδόν ίση ποσότητα τολουολίου τοποθετήθηκαν σε γυάλινο δοχείο, κλείσθηκαν αεροστεγώς και αφού αναδεύτηκαν για τουλάχιστον τριάντα min με τη χρήση υπέρηχων για υποβοήθηση της διάλυσης τους, αφέθηκαν μια νύχτα στο εργαστήριο για να διαχωριστούν και πάλι με σαφή διεπιφάνεια. Την επόμενη μέρα το κορεσμένο σε τολουόλιο νερό διαχωρίστηκε από την φάση του τολουολίου και χρησιμοποιήθηκε ως υδατική φάση στην παραπάνω διαδικασία εκχύλισης του ακεναφθένιου.

6.2.1 Επιρροή του Όγκου του Δότη, V_d

Όπως φαίνεται στις εικόνες 13, 14 και 15 που ακολουθούν, στο μεγαλύτερο μέρος των μετρήσεων, η αύξηση του όγκου του υδατικού διαλύματος, του δότη, έχει αρνητική επίπτωση στην απόδοση της εκχύλισης όσο αφορά την συγκέντρωση του δέκτη.

Αυτό μπορεί να εξηγηθεί αν ληφθεί υπόψη, ότι ο ρυθμός της ανάδευσης είναι πάντα σταθερός στις 1000 rpm, αλλά όσο ο όγκος του δότη αυξάνεται, τόσο η αποτελεσματικότητα της ανάδευσης που έχει τον σημαντικότερο ρόλο στην διατήρηση υψηλού ρυθμού μεταφοράς μάζας μειώνεται (αφού ο αναδευτήρας είναι σταθερού μεγέθους και δεν υπήρξε προσαρμογή του στην αλλαγή του όγκου) ενώ παράλληλα ο ρυθμός διάλυσης του τολουολίου στην υδατική φάση αυξάνεται έχοντας σαν αποτέλεσμα την ταχύτερη μείωση του διαθέσιμου τολουολίου μέσα στην ίνα για την εκχύλιση.



Εικόνα 13



Εικόνα 14



Εικόνα 15

Παράλληλα με την μείωση της αποτελεσματικότητας της ανάδευσης, όταν υπάρχει αύξηση του όγκου του δείγματος έχουμε και αύξηση του αριθμού των μορίων του τολουολίου που μπορούν να διαλυθούν στην υδατική φάση, άρα αύξηση και του ρυθμού διάλυσης και τελικά γρηγορότερη μείωση του όγκου του τολουολίου. Τα παραπάνω θα περίμενε κανείς να οδηγούν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στους μεγαλύτερους όγκους λόγω συμπύκνωσης του εκχυλίσματος, αλλά κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε στα τελικά αποτελέσματα. Μια υπόθεση είναι ότι ίσως να υπάρχει αλλά επισκιάζεται από την μείωση στην αποτελεσματικότητα της ανάδευσης η οποία μπορεί να έχει μεγαλύτερη ισχύ από τα προαναφερθέντα.

6.2.2 Κορεσμός του Όγκου του Δέκτη (V_a) σε τολουόλιο

Η φάση του δέκτη αποδεικνύεται μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους της μικροεκχύλισης γιατί η διακύμανση της ποσότητας του επηρεάζει όλες τις παραμέτρους της.

Παρατηρήθηκε ότι όσο περνά ο χρόνος ο όγκος του τολουολίου μειώνεται αφού αυτό διαλύεται στο νερό και από εκεί εξατμίζεται στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Έγινε η υπόθεση ότι το διαλυμένο τολουόλιο στην υδατική φάση προσέφερε στην εκάστοτε εκχυλιζόμενη ένωση i, ένα περιβάλλον στο οποίο παρέμενε ευκολότερα από ότι στο καθαρό νερό. Δηλαδή μείωνε κατά κάποιο τρόπο την υδροφοβικότητα της. Έτσι η αύξηση του διαλυμένου στο νερό τολουολίου αναμενόταν ότι θα είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού μεταφοράς μάζας του i προς το υπάρχον τολουόλιο μέσα στην ίνα. Για τον έλεγχο αυτής της υπόθεσης έγιναν σειρές εκχυλίσεων ακεναφθενίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις τολουολίου στην υδατική φάση. Αυτές ήταν αρχικά χωρίς τολουόλιο στην υδατική φάση, έπειτα με 1 μl τολουόλιο και τέλος με κορεσμένη σε τολουόλιο την υδατική φάση.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 16 και επιβεβαιώνουν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του τολουολίου στην υδατική φάση εμποδίζει την ένωση i (εδώ το ακεναφθένιο) από το να περάσει στην οργανική φάση μέσα στην ίνα, μειώνοντας το ρυθμό της εκχύλισης της αφού η i βρίσκει πιο φιλικό το υδατικό περιβάλλον όταν περιέχει τολουόλιο.



Εικόνα 16

Σχετική Εκχύλιση Ουσιών

Έγιναν δυο εκχυλίσεις διαλυμάτων όγκου 5 και 9 ml που το καθένα περιείχε και τις τρεις ουσίες σε συγκέντρωση 10 μg/ml την καθεμία, για να υπάρχει μια αντικειμενικότερη εικόνα της σχετικής ευκολίας η μη, με την οποία η κάθε ουσία περνούσε στην οργανική φάση. Τα αποτελέσματα φαίνονται στις εικόνες 17 και 18.

Εκεί παρατηρεί κανείς ότι οι συγκεντρώσεις στην οργανική φάση ακολουθούν μια ασυνήθιστη σειρά. Έτσι και στους δυο όγκους φαίνεται ότι αρχικά δηλαδή για μικρούς χρόνους $t < 15 \min \eta$ εκχύλιση του ναφθαλενίου γίνεται με πιο γρήγορους ρυθμούς από ότι οι υπόλοιπες ενώ αντίθετα για χρόνους $t > 15 \min$, η εκχύλιση του φλορανθενίου γίνεται γρηγορότερα των υπολοίπων.



Εικόνα 17



Εικόνα 18

Όπως παρατηρεί κανείς και στις εικόνες 19, 20 και 21 που ακολουθούν σε αντίθεση με ότι θα αναμενόταν κρίνοντας από τις τιμές K_{tw} των ουσιών όπου ισχύει ότι $K_{tw}^{Nap} \ll K_{tw}^{Ac} \ll K_{tw}^{Fl}$, ο βαθμός εμπλουτισμού τους (EF), για σταθερό όγκο του υδατικού διαλύματος και οποιαδήποτε διαθέσιμη χρονική στιγμή είναι κατά κανόνα μεγαλύτερος για το ναφθαλένιο και ακολουθούν με μικρές διακυμάνσεις και σε φθίνουσα σειρά το ακεναφθένιο και το φλορανθένιο.


Εικόνα 19



Εικόνα 20



Εικόνα 21

Όπως φαίνεται καθαρά στις εικόνες 22 έως 26 που ακολουθούν, το ποσοστό ανάκτησης, ακολουθεί και αυτό γενικά, αντίθετη πορεία σε σχέση με τις τιμές K_{tw} των ενώσεων.

Ειδικότερα παρατηρούμε ότι:

Το ναφθαλένιο έχει σε όλους τους χρόνους εκχύλισης εκτός από τα 30 min τον μεγαλύτερο βαθμό ανάκτησης με σημαντική διαφορά σε σχέση με τις άλλες δυο ενώσεις. Επίσης ότι το ναφθαλένιο έχει ταχύτερο ρυθμό πτώσης του βαθμού ανάκτησης με την αύξηση του όγκου εκχύλισης.

Το ακεναφθένιο έχει κατά κανόνα μικρότερο βαθμό ανάκτησης από το ναφθαλένιο αλλά παρόμοια συμπεριφορά όσο αφορά τη μείωση του βαθμού ανάκτησης σε σχέση με τον όγκο με τη διαφορά ότι γίνεται με μικρότερο ρυθμό.

Ακόμη παρατηρούμε ότι το φλορανθένιο επιτυγχάνει το μικρότερο βαθμό ανάκτησης από τις τρεις ενώσεις ενώ έχει ακόμα και αύξηση του με την αύξηση του όγκου εκχύλισης σε δυο τουλάχιστον περιπτώσεις.

Για την εξήγηση των παραπάνω υποτέθηκε ότι κυρίως λόγω της μεγάλης υδροφοβικότητας κύρίως του φλορανθενίου αλλά σε μικρότερο βαθμό και του ακεναφθενίου αλλά και λόγω της διαφοράς μεγέθους των μορίων των ουσιών Na<Ac<Fl, υπήρξε δυσχέρεια στην κινητικότητα των ουσιών μέσα στο υδατικό διάλυμα ανάλογη με το μέγεθος των μορίων τους.

Ακόμα ισχύει ότι ο ρυθμός εκχύλισης μιας ουσίας εξαρτάται όχι μόνο από τον συντελεστή κατανομής της στο σύστημα αλλά και από τον συντελεστή μεταφοράς μάζας της ο οποίος μπορεί να αλλάξει το ρυθμό της διαδικασίας, αλλά όχι και το τελικό

αποτέλεσμα. Υποτέθηκε ότι οι συντελεστές μεταφοράς μάζας είχαν αντίθετη κλιμάκωση από τους συντελεστές κατανομής των ουσιών. Δηλαδή ότι $K_m^{Nap} >> K_m^{Ac} >> K_m^{Fl}$.

Ένα ακόμα γενικότερο συμπέρασμα που φαίνεται να ισχύει και για τις τρεις ενώσεις είναι ότι όσο υπάρχει αύξηση του όγκου του δότη V_d, ο βαθμός ανάκτησης μειώνεται και από κάποιο όγκο και μετά θα τείνει στο μηδέν, κάτι που είναι προφανές και διαισθητικά και από τον τύπο υπολογισμού του:

$$R = \frac{100 \cdot n_{eq,org}}{C_i \cdot V_{aq}} \quad \epsilon \dot{\alpha} v \quad V_{aq} \to \infty \Longrightarrow R \to 0$$

Όπως θα παρατηρούσε κανείς με την πρώτη ματιά, η απόκριση από τον χρωματογράφο, η ανάκτηση αλλά και ο παράγοντας εμπλουτισμού για τις τρεις ενώσεις δίνουν αντίθετα αποτελέσματα από αυτά που ήταν αναμενόμενα, δηλαδή την ένωση με το μεγαλύτερο συντελεστή κατανομής να δίνει αντίστοιχα και μεγαλύτερες τιμές για τους προαναφερθέντες δείκτες.

Αλλά λαμβάνοντας ως δεδομένο ότι η HF-LPME αντιμετωπίζεται ως μια διεργασία που πραγματοποιείται σε συνθήκες μη ισορροπίας αφού η διαδικασία της εκχύλισης στο εργαστήριο σταματά πριν περάσει το απαραίτητο χρονικό διάστημα για την επίτευξη ισορροπίας, αυτό που ουσιαστικά παρατηρούμε στα γραφήματα είναι ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται η κάθε εκχύλιση και όχι το τελικό σημείο ισορροπίας της. Αυτό φαίνεται άλλωστε καθαρά από το ότι η άνοδος των τιμών των μεταβλητών σε σχέση με το χρόνο εκχύλισης, σε όλα τα γραφήματα, δεν φαίνεται να σταματά στα 30 min που ήταν και το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα διάρκειας της, αλλά ούτε καν να πλησιάζει στην ισορροπία μέσα σε αυτό το διάστημα.

Ο βασικός λόγος για τον οποίο οι εκχυλίσεις δεν είχαν διάρκεια παραπάνω από 30 min ήταν η αναπόφευκτη διάλυση του τολουολίου στο νερό και μερικώς η εξάτμιση του. Για τον έλεγχο των παραπάνω υποθέσεων και αφού είχε αναπτυχθεί και ελεγχθεί το μαθηματικό μοντέλο έγινε μια πειραματική προσαρμογή του στις ιδεατές συνθήκες που προϋποθέτουν οι θεωρητικοί υπολογισμοί. Έτσι με την απαλοιφή κάποιων όρων από τις διαφορικές εξισώσεις δεν επετράπη στο τολουόλιο να διαλύεται στο ύδωρ και να εξατμίζεται στον υπερκείμενο αέρα ώστε η HF-LPME να μετατραπεί υποθετικά σε μια διαδικασία κατά την οποία θα είναι δυνατό να επιτευχθεί η τελική ισορροπία της εκχύλισης με σταθερό τον όγκο του δέκτη ώστε να παρατηρηθούν οι ρυθμοί και οι ισορροπίες και το κατά πόσο αλλάζουν λόγω της μείωσης του τολουολίου.



Εικόνα 22



Εικόνα 23



Εικόνα 24



Εικόνα 25



Εικόνα 26

7. Μοντελοποίηση

7.1 Γενικά

Η Matlab είναι μια γλώσσα προγραμματισμού υψηλής απόδοσης σχεδιασμένη για τεχνικούς υπολογισμούς η ανάπτυξη της οποίας άρχισε στα τέλη της δεκαετίας του '70. Το όνομα Matlab προέρχεται από τη σύντμηση των λέξεων Matrix Laboratory.

Αρχικά είχε δημιουργηθεί για να προσφέρει εύκολη πρόσβαση σε λογισμικά που έλυναν προβλήματα με πίνακες. Σήμερα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη λύση προβλημάτων σε τομείς όπως η επεξεργασία σήματος, τα συστήματα ελέγχου, νευρωνικά δίκτυα, ασαφής λογική, προσομοίωση συστημάτων κ.α. [18].

7.2 Μοντελοποίηση/ Προσομοίωση Συστημάτων

Το μοντέλο μπορεί να ορισθεί γενικά ως 'απλοποιημένη αναπαράσταση της πραγματικότητας'. Στις θετικές επιστήμες το μοντέλο χρησιμοποιείται ως βασικό εργαλείο κατά την υλοποίηση του οποίου πραγματοποιείται μια μαθηματική 'ανακατασκευή' μέρους της φύσης με στόχο την μελέτη της και συνήθως την πρόβλεψη της μελλοντικής συμπεριφοράς της [19].

Συνοπτικά, η διαδικασία που ακολουθείται για την ανάπτυξη ενός μοντέλου περιγράφεται παρακάτω:

Αρχικά πρέπει να υπάρξει η εννοιολογική σύλληψη. Από τη διαθέσιμη επιστημονική και τεχνική κατάρτιση και γνώση, αλλά και από την εμπειρία μέσα από την παρατήρηση του εν λόγω συστήματος πρέπει να προκύψει μια αφηρημένη αρχικά, γενική ιδέα, που πρέπει να περιλαμβάνει όλες τις διαδικασίες που θα μπορούσαν να είναι σχετικές με αυτό.

Το επόμενο βήμα είναι η διατύπωση του μοντέλου με μαθηματικούς όρους. Οι παράμετροι και οι μεταβλητές του συστήματος ως συναρτήσεις του χώρου και του χρόνου σχετίζονται η μια με την άλλη με μαθηματικές εκφράσεις οι οποίες οδηγούν σε διαφορικές εξισώσεις όταν πρόκειται για δυναμικά συστήματα.

Η επίλυση των διαφορικών εξισώσεων γίνεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή με αριθμητικούς τρόπους όταν οι εξισώσεις είναι πολύπλοκες λύσεων λαμβάνοντας τελικά προσεγγιστικά αποτελέσματα ή με αναλυτικό τρόπο όταν οι διαφορικές εξισώσεις είναι απλές.

Ακολουθεί η βαθμονόμηση του μοντέλου. Ο όρος βαθμονόμηση χρησιμοποιείται για την διαδικασία προσαρμογής των παραμέτρων του μοντέλου σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή του κώδικα. Σε αυτό το βήμα, η λύση που προσφέρει το μοντέλο συγκρίνεται με τιμές που έχουν μετρηθεί από την πραγματική διαδικασία. Εάν η προσέγγιση των τιμών δεν είναι καλή θα πρέπει να επαναπροσαρμοστούν κάποιες παράμετροι η αν αυτό δε βοηθήσει να γίνουν διορθώσεις στο μαθηματικό σκέλος η ακόμα και στο εννοιολογικό. Σημειώνεται τέλος ότι αφού ποτέ ένα μοντέλο δεν θα αναπαριστά τη φύση τέλεια, πάντα θα υπάρχουν πλευρές του που δεν θα επαρκούν για να περιγράψουν την ολόκληρη την 'πραγματικότητα' αλλά μόνο ένα μέρος της κάθε φορά [20]. Τα μαθηματικά μοντέλα κατατάσσονται σε σχέση με αρκετά κριτήρια, μερικά από τα σημαντικότερα είναι τα εξής:

- Στοχαστικά ή Ντετερμινιστικά
- Σταθερής κατάστασης ή Δυναμικά
- Συνεχή ή Διακριτά
- Τοπικά ή κατανεμημένα
- 0,1, 2 η 3 Διαστάσεων

Το παρόν είναι ντετερμινιστικό αφού η έξοδός του για κάθε χρονική στιγμή και παράμετρο είναι μια τιμή και όχι μια πιθανότητα για κάποιες τιμές .Δυναμικό αφού οι έξοδος του δεν είναι σταθερή στο χρόνο. Συνεχές αφού δεν έχει ως έξοδο διακριτές τιμές. Τοπικό γιατί δεν χωρίζεται σε π.χ. κουτιά με διαφορετικές ιδιότητες, Τέλος μηδενικής διάστασης αφού η είσοδος και η έξοδος του δεν εξαρτώνται από καμία άλλη διάσταση εκτός από αυτή του χρόνου.

7.3.1 Θεωρία δύο Στρωμάτων (Film theory)

Αυτή η θεωρία προτάθηκε πρώτα από τον Nerst και αναπτύχθηκε πλήρως από τους Lewis και Whitman το 1923 για να ερμηνεύσει τη διαδικασία της μεταφοράς μάζας μέσω διεπιφάνειας.

Αρχική της υπόθεση είναι ότι υπάρχει πλήρης ακινησία του διαλύματος που βρίσκεται άμεσα παρακείμενο στην διεπιφάνεια (στη ζώνη με πολύ μικρό πλάτος) και σταδιακά αυξάνεται η ισχύς της συμμεταφοράς (π.χ. ροή ανάδευσης) του διαλύματος σε περιοχές μακρύτερα από αυτή. Αυτή η συνθήκη που είναι δύσκολο να αναλυθεί μαθηματικά προσεγγίζεται από τη θεωρία δυο στρωμάτων με την παραδοχή ότι στον κύριο όγκο του διαλύματος υπάρχει ομογενής, στιγμιαία και απόλυτη ανάμίξη συμμεταφοράς σε απόσταση δ από την διεπιφάνεια υγρού-υγρού και παντού αλλού μετά από αυτή.

Το υγρό φιλμ πάχους δ καλείται το στρώμα διάχυσης του Nerst και η θεωρία προβλέπει ότι εκεί υπάρχει πλήρης αδράνεια και πλήρης απουσία της ανάμιξης λόγω συμμεταφοράς, έτσι όταν ένα μόριο διασχίζει το φιλμ, το κάνει λόγω διάχυσης και μόνο λόγω αυτής. Σε σταθερές συνθήκες ο συντελεστής μεταφοράς μάζας της υδατικής φάσης δίνεται από τη σχέση:

$$\beta_{aq} = D_{aq} / \delta_{aq}$$

όπου D_{aq} είναι ο συντελεστής διάχυσης στην υδατική φάση. Σε ταχύτερους ρυθμούς ανάδευσης το β_{aq} αυξάνεται αφού το δ_{aq} μειώνεται [21] [22].

7.3.2 Περιγραφή Φυσικού Συστήματος, Μεταβλητές - Εξισώσεις Προσομοίωσης

Η συγκέντρωση της i στην οργανική φάση σε συνθήκες ισορροπίας θα είναι [22]:

$$C_{eq,org}^{i} = K_{org/aq} \cdot C_{eq}^{aq} = \frac{K_{org/aq} \cdot C_{o}^{aq}}{1 + K_{org/aq} \cdot V_{o} / V_{aq}}$$

Η γενική εξίσωση του ρυθμού της αλλαγής της συγκέντρωσης με το χρόνο περιγράφεται από την:

$$\frac{dC_{org}}{dt} = \frac{A_m}{V_o} \cdot K_m \cdot \left(K_{org/aq} \cdot C_{aq} - C_{org} \right)$$

αν υποτεθεί ταχεία μεταφορά μέσω της υγρής-υγρής διεπιφάνειας τότε, ο ολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας K_m εκφράζεται ως [22]:

$$\frac{1}{K_m} = \frac{1}{K_{org}} + \frac{K_{org/aq}}{K_{aq}}$$

όπου τα K_{org} και K_{aq} συμβολίζουν τον ξεχωριστό συντελεστή μεταφοράς μάζας για την οργανική και την υδατική φάση αντίστοιχα. που καθορίζεται από:

$$\frac{1dn}{A_m dt} = \rho o \eta \mu άζας (flux) στη διεπιφάνεια = K_{aq} (C_{aq} - C_{aq,i}) = K_{org} (C_{org} - C_{org,i})$$

ο δείκτης i αναφέρεται σε συγκεντρώσεις άμεσα παρακείμενες στη διεπιφάνεια, ενώ οι C_{aa} , C_{org} σε συγκεντρώσεις των κυρίως όγκων αντίστοιχα, όπου n τα mole της i. [22]

Για το σύστημα ουσιών που μελετάται στην παρούσα εργασία από τη στιγμή που αρχίζει η εκχύλιση, οι ροές μάζας μέσω της διεπιφάνειας τολουολίου-ύδατος έχουν ως εξής:

Το τολουόλιο διαλύεται με αργό ρυθμό στην υδατική φάση άρα με το πέρασμα του χρόνου μειώνεται ο όγκος της οργανικής φάσης. Επίσης το τολουόλιο εξατμίζεται από την υδατική προς την αέρια φάση. Η ουσία i περνά αργά στην οργανική φάση με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωση της στην υδατική φάση και να αυξάνεται στην οργανική. Αυτό θεωρητικά συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία στο σύστημα, ενώ στην πράξη είδαμε ότι μετά από αρκετό χρόνο ολόκληρη η ποσότητα του τολουολίου χάνεται διαλυόμενη στην υδατική φάση πριν κατορθώσει το σύστημα να φθάσει σε ισορροπία. Παρακάτω ορίζονται οι διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν το σύστημα. Εφαρμόζεται η Αρχή Διατήρησης της Μάζας για τον υπολογισμό των αναγκαίων ισοζυγίων.

Για την ουσία i στην υδατική φάση ισχύει:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i^{aq}}{dt} &= K_m^i \cdot A_m \left(K_{tw}^i \cdot x_i^{aq} - x_i^{org} \right) \Rightarrow \\ \frac{d(x_i^{aq} \cdot V_{aq})}{dt} &= V_{aq} \cdot \frac{dx_i^{aq}}{dt} = K_m^i \cdot A_m \left(K_{tw}^i \cdot x_i^{aq} - x_i^{org} \right) \Rightarrow \\ \frac{dx_i^{aq}}{dt} &= \frac{K_m^i \cdot A_m}{V_{aq}} \left(K_{tw}^i \cdot x_i^{aq} - x_i^{org} \right) \end{aligned}$$

Για την ουσία i στην οργανική φάση ισχύει:

$$\frac{dn_i^{org}}{dt} = K_m^i \cdot A_m \left(K_{tw}^i \cdot x_i^{aq} - x_i^{org} \right) \Rightarrow$$

$$\frac{d\left(x_i^{org} \cdot V_{org} \right)}{dt} = K_m^i \cdot A_m \left(K_{tw}^i \cdot x_i^{aq} - x_i^{org} \right) \Rightarrow$$

$$\frac{dx_i^{org}}{dt} \cdot V_{org} + \frac{dV_{org}}{dt} x_i^{org} = K_m^i \cdot A_m \left(K_{tw}^i \cdot x_i^{aq} - x_i^{org} \right) \Rightarrow$$

$$\frac{dx_i^{org}}{dt} = \frac{K_m^i \cdot A_m}{V_{org}} \cdot \left(x_i^{aq} \cdot K_{tw}^i - x_i^{org} \right) - \left(\frac{x_i^{org}}{V_{org}} \right) \cdot \left(\frac{dV_{org}}{dt} \right)$$

Για τον όγκο της οργανικής φάσης ισχύει:

$$\frac{dn_{org}}{dt} = -K_m^{tol} \cdot A_m \left(x_{sol}^{aq,tol} - x_{tol}^{aq} \right) \Longrightarrow$$

$$\frac{d\left(V_{org} \cdot \rho_{tol} \right)}{dt} = -K_m^{tol} \cdot A_m \left(x_{sol}^{aq,tol} - x_{tol}^{aq} \right) \Longrightarrow$$

$$\frac{dV_{org}}{dt} = -\frac{K_m^{tol} \cdot A_m}{\rho_{tol}} \left(x_{sol}^{aq,tol} - x_{tol}^{aq} \right)$$

Για την διάλυση της οργανικής φάσης στην υδατική και την εξάτμιση της από αυτή ισχύει:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{tol}^{aq}}{dt} &= K_m^{tol} \cdot A_m \left(x_{sol}^{aq,tol} - x_{tol}^{aq} \right) - \frac{K_{L_a} \cdot x_{tol}^{aq}}{H_{tol}} \Longrightarrow \\ \frac{d\left(x_{tol}^{aq} \cdot V_{aq} \right)}{dt} &= K_m^{tol} \cdot A_m \left(x_{sol}^{aq,tol} - x_{tol}^{aq} \right) - \frac{K_{L_a} \cdot x_{tol}^{aq}}{H_{tol}} \Longrightarrow \\ \frac{dx_{tol}^{aq}}{dt} &= \frac{K_m \cdot A_m}{V_{aq}} \cdot \left(x_{tol}^{sol,aq} - x_{tol}^{aq} \right) - \frac{\left[\left(\frac{K_{La}}{H_{tol}} \right) \cdot x_{tol}^{aq} \right]}{V_{aq}} \end{aligned}$$

Τελικά οι τέσσερις διαφορικές εξισώσεις που προκύπτουν είναι οι εξής:

$$\frac{dx_i^{org}}{dt} = \frac{K_m^i A_m}{V_{org}} \cdot \left(x_i^{aq} \cdot K_{tw}^i - x_i^{org}\right) - \left(\frac{x_i^{org}}{V_{org}}\right) \cdot \left(\frac{dV_{org}}{dt}\right)$$
(1)

$$\frac{dx_i^{aq}}{dt} = -\frac{K_m^i \cdot A_m}{V_{aq}} \cdot \left(x_i^{aq} \cdot K_{tw}^i - x_i^{org}\right)$$
(2)

$$\frac{dV_{org}}{dt} = -\frac{K_m^{tol} \cdot A_m}{d_{tol}} \cdot \left(x_{tol}^{sol,aq} - x_{tol}^{aq}\right)$$
(3)

$$\frac{dx_{tol}^{aq}}{dt} = \frac{K_m \cdot A_m}{V_{aq}} \cdot \left(x_{tol}^{sol,aq} - x_{tol}^{aq}\right) - \frac{\left\lfloor \left(\frac{K_{La}}{H_{tol}}\right) \cdot x_{tol}^{aq}\right\rfloor}{V_{aq}}$$
(4)

όπου:

- K_m^i : Ολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας της ουσίας i $\langle m/s \rangle$.
- K_m^{tol} : Ολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας του τολουολίου $\langle m/s \rangle$.
- A_m : Εμβαδόν διεπιφάνειας, μέσω του οποίου γίνεται η εκχύλιση $\langle m^2 \rangle$.
- x_i^{org} : Συγκέντρωση της ένωσης i στην οργανική φάση (τολουόλιο) $\langle \mu g / ml \rangle$.
- x_i^{aq} : Συγκέντρωση της ένωσης
ί στο υδατικό διάλυμα-δότη $\langle \mu g / ml \rangle$.
- x_{tol}^{aq} : Συγκέντρωση του τολουολίου στο υδατικό διάλυμα-δότη της ένωσης i $\langle \mu g / ml \rangle$.
- $x_{sol}^{aq,tol}$: Dialutóthta tou tolouolíou sto neró $\langle g/m^3 \rangle$.
- V_{org} : Όγκος της οργανικής φάσης-δέκτη (τολουόλιο) $\langle m^3 \rangle$.
- V_{aq} : Όγκος του υδατικού διαλύματος-δότη $\langle m^3 \rangle$.
- K_{tw}^{i} : Συντελεστής κατανομής τολουολίου-ύδατος της ένωσης i.
- $K_L a$: Ολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας τολουολίου $\langle m/s \rangle$.
- $H_{\it tol}$: Σταθερά του νόμου του Henry

Οι παραπάνω εξισώσεις λύνονται ως σύστημα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά ή αριθμητικά με τη βοήθεια λογισμικού που αναπτύχθηκε στην γλώσσα προγραμματισμού Matlab v.7.0.1. Η λύση των εξισώσεων γίνεται με αριθμητικές μεθόδους.

8. Ανάλυση ευαισθησίας

8.1 Εισαγωγή

Η ανάλυση ευαισθησίας είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για να καθορίσει πόσο ευαίσθητο είναι ένα μοντέλο στις αλλαγές κυρίως των τιμών των παραμέτρων του, αλλά και στις αλλαγές της δομής του [26].

Ο έλεγχος ευαισθησίας των παραμέτρων ενός μοντέλου γίνεται συνήθως με μια σειρά δοκιμών κατά την οποία ο μελετητής ορίζει διαφορετικές τιμές των προς ανάλυση παραμέτρων για να κατανοήσει πως μια αλλαγή στην τιμή μιας συγκεκριμένης παραμέτρου επηρεάζει την δυναμική συμπεριφορά των εξόδων του μοντέλου [26].

Δείχνοντας την αντίδραση του μοντέλου σε συγκεκριμένες αλλαγές στις τιμές των παραμέτρων η ανάλυση ευαισθησίας είναι ένα χρήσιμο εργαλείο τόσο στην ανάπτυξη όσο και στην αξιολόγηση ενός μοντέλου [26].

Πολλές παράμετροι στα μοντέλα δυναμικών συστημάτων συμβολίζουν ποσότητες που είναι πολύ δύσκολο η και ακατόρθωτο να μετρηθούν με μεγάλη ακρίβεια στον πραγματικό κόσμο. Ακόμη οι τιμές κάποιων παραμέτρων αλλάζουν στη φύση. Έτσι κατά την ανάπτυξη ενός μοντέλου ο μελετητής είναι τουλάχιστον αβέβαιος για κάποιες παραμέτρους, οπότε πρέπει να χρησιμοποιήσει εκτιμήσεις. Η ανάλυση ευαισθησίας μας επιτρέπει να αποφασίσουμε σε ποιο βαθμό ακρίβειας χρειάζεται να είναι γνωστή η τιμή της κάθε παραμέτρου ώστε το μοντέλο να θεωρείται χρήσιμο και έγκυρο [26].

Αν ο έλεγχος δείξει ότι το μοντέλο δεν είναι ευαίσθητο στις αλλαγές μιας παραμέτρου τότε είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί μια εκτιμώμενη τιμή για αυτή με λιγότερη ακρίβεια [26].

8.2 Ανάλυση ευαισθησίας για το παρόν μοντέλο

Στο συγκεκριμένο μοντέλο η ανάλυση ευαισθησίας έγινε για τις παραμέτρους Km_t , K_{mt} και K_{vap} (συντελεστής μεταφοράς μάζας της ένωσης ii, συντελεστής μεταφοράς μάζας του τολουολίου και σταθερά εξάτμισης αντίστοιχα). Αρχικά επιλέχθηκαν τιμές με βάση τη λογική και έπειτα από δοκιμές αποφασίστηκαν οι τελικές τιμές για τις οποίες θα εφαρμοζόταν η μέθοδος. Η ανάλυση ευαισθησίας έγινε και για τις τρεις ενώσεις, για όγκο 9 ml (σχεδόν τον μέσο όγκο των 5, 9, 15 ml) αφού η αλλαγή του όγκου στα πλαίσια της παρούσας εργασίας δεν φάνηκε να προσφέρει σημαντικά συμπεράσματα στην ανάλυσης ευαισθησίας.

8.2.1 Συντελεστής μεταφοράς μάζας των ουσιών στόχων Kmi

Για τον συντελεστή μεταφοράς μάζας της εκάστοτε i επιλέχθηκε αλλαγή της παραμέτρου κατά \pm 15%. Έτσι παράγονται οι εικόνες 27 έως 29, ένα για την κάθε ένωση

(ναφθαλένιο, ακεναφθένιο, φλορανθένιο) που απεικονίζουν την ευαισθησία του μοντέλου στις αλλαγές αυτής της παραμέτρου.

Από τα προαναφερθέντα γραφήματα φαίνεται καθαρά ότι υπάρχει σημαντική αλληλεξάρτηση μεταξύ της τιμής του συντελεστή μεταφοράς μάζας της κάθε ένωσης και των συγκεντρώσεων της στην οργανική και αναπόφευκτα στην υδατική φάση.

Ακόμη είναι εμφανές ότι ο ρυθμός διάλυσης του τολουολίου και ο όγκος της οργανικής φάσης μένουν ουσιαστικά ανεπηρέαστα.

8.2.2 Συντελεστής μεταφοράς μάζας του τολουολίου K_{mt}

Για τον συντελεστή μεταφοράς μάζας του τολουολίου K_{mt} επιλέχθηκε αλλαγή της παραμέτρου κατά ± 15%. Έτσι παράγονται τρία επιπλέον γραφήματα για την συγκεκριμένη παράμετρο.

Η αλλαγή της τιμής του εν λόγω συντελεστή επηρεάζει καθαρά και την συγκέντρωση της ii, αλλά και το ρυθμό διάλυσης του τολουολίου αλλά όχι και τον όγκο της οργανικής φάσης.

8.2.3 Συντελεστής εξάτμισης K_{vap}

Για τον συντελεστή εξάτμισης του τολουολίου K_{vap} επιλέχθηκε αλλαγή της παραμέτρου κατά ± 25%. Τα γραφήματα που παρήχθησαν φαίνονται παρακάτω.

Δεν φαίνεται κάποια ουσιαστική επιρροή αυτής της παραμέτρου εκτός από την αλλαγή που προκαλεί στο ρυθμό διάλυσης του τολουολίου η οποία είναι αμελητέα σε σχέση με την αλλαγή της τιμής του (25%).

8.3 Συμπερασματικά

Συμπερασματικά από την ανάλυση ευαισθησίας του παρόντος μοντέλου προκύπτει ότι οι σημαντικές παράμετροι που τελικά επηρεάζουν την αξιοπιστία του μοντέλου είναι οι συντελεστές μεταφοράς μάζας τόσο των ουσιών στόχων όσο και του τολουολίου K_{mi} και K_{mt} αντίστοιχα. Ο συντελεστής εξάτμισης K_{vap} δεν έδειξε να ασκεί σημαντική επιρροή σε κάποια έξοδο του μοντέλου.



Εικόνα 27, Ανάλυση ευαισθησίας συντελεστής μεταφοράς μάζας/ Ναφθαλένιο



Εικόνα 28, Ανάλυση ευαισθησίας συντελεστής μεταφοράς μάζας/ Ακεναφθένιο



Εικόνα 29, Ανάλυση ευαισθησίας συντελεστής μεταφοράς μάζας/ Φλορανθένιο



Εικόνα 30, Ανάλυση ευαισθησίας συντελεστής μεταφοράς μάζας τολουολίου/ Ναφθαλένιο



Εικόνα 31, Ανάλυση ευαισθησίας συντελεστής μεταφοράς μάζας τολουολίου/ Ακεναφθένιο



Εικόνα 32, Ανάλυση ευαισθησίας συντελεστής μεταφοράς μάζας τολουολίου/ Φλορανθένιο



Εικόνα 33, Ανάλυση ευαισθησίας συντελεστής εξάτμισης τολουολίου/ Ναφθαλένιο



Εικόνα 34, Ανάλυση ευαισθησίας συντελεστής εξάτμισης τολουολίου/ Ακεναφθένιο



Εικόνα 35, Ανάλυση ευαισθησίας συντελεστής εξάτμισης τολουολίου/ Φλορανθένιο

9. Σύγκριση Αποτελεσμάτων – Αξιολόγηση Προσομοίωσης

9.1 Υπολογισμός του Συντελεστή Κατανομής τολουολίου-ύδατος K^i_{tw}

Ο υπολογισμός του συντελεστή κατανομής τολουολίου- ύδατος της κάθε ουσίας i, έγινε έμμεσα από τον συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow}) αφού δεν βρέθηκαν άμεσα δεδομένα και βιβλιογραφικές αναφορές για το θέμα.

 $K_{OW}^{i} = \frac{\text{mg ένωσης i/ lt οκτανόλης}}{\text{mg ένωσης i/ lt νερού}}$

Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού σχετίζεται με τη διαλυτότητα μιας χημικής ένωσης στο νερό. Η οκτανόλη χρησιμοποιείται ευρέως ως ουσία αναφοράς γιατί είναι ένας πρότυπος διαλύτης με ιδιότητες που τον κάνουν να μοιάζει με την οργανική ύλη και τα λιπίδια στη φύση. Ο συντελεστής κατανομής είναι αδιάστατος αριθμός, αλλά προκύπτει από το διαχωρισμό που πραγματοποιείται με εκχύλιση της ένωσης i στην οκτανόλη και το νερό [23].

Αφού συγκεντρώθηκαν οι τιμές K_{ow} των ουσιών, έγινε η μετατροπή τους σε K_{tw} με τη χρήση του ακόλουθου τύπου [24] :

$$\log(K_{OW}^{i}) = a \cdot \log(K_{SW}^{i}) + b \quad \text{ómou:}$$

 K_{OW}^{i} : συντελεστής κατανομής οκτανόλης-ύδατος της ουσίας i.

 K^i_{SW} : συντελεστής κατανομής μεταξύ της ένωσης S και ύδατος της i.

α : σταθερά μετατροπής, χαρακτηριστική της ένωσης S.

b : σταθερά μετατροπής, χαρακτηριστική της ένωσης S.

Για το τολουόλιο α = 0,715 και b = 0,660 [24] οπότε :

Ένωση	K _{ow}	α	b	K _{tw}
Ναφθαλένιο	2300	0,715	0,660	6006
Ακεναφθένιο	21000	0,715	0,660	132429
Φλορανθένιο	340000	0,715	0,660	6505149

Πίνακας 4, Συντελεστές κατανομής οκτανόλης – νερού, τολουολίου νερού και σταθερές μετατροπής για την κάθε ένωση



Σχηματική αναπαράσταση της ροής μάζας κατά τη διεργασία της εκχύλισης LPME. : Προς εκχύλιση ουσία i. : Το ουόλιο.

📃 :Ύδωρ.

Εικόνα 36, Μεταφορά μάζας

9.2 Βαθμονόμηση

Για τη βαθμονόμηση των παραμέτρων του μοντέλου σε σχέση με τα πειραματικά αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Ελαχίστων Τετραγώνων.

Η μέθοδος των Ελαχίστων Τετραγώνων συνίσταται στην εύρεση των παραμέτρων που ελαχιστοποιούν μια αντικειμενική συνάρτηση, το αντικείμενο της μεθόδου είναι να ελαχιστοποιηθεί αυτή η συνάρτηση. Η αντικειμενική συνάρτηση εξαρτάται με κάποιο τρόπο από τις παραμέτρους, σε μια σειρά πειραματικά μετρούμενων αριθμών η παρατηρήσεων και ένα σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών που έχουν και αυτές πειραματική προέλευση [25].

Εάν υποθέσουμε ότι υπάρχουν m παρατηρήσεις αυτές αριθμούνται 1,2,3...,m. Τις κατανέμουμε σε ένα διάνυσμα y_i^{obs} (i=1,m). Με τον ίδιο τρόπο κατανέμουμε και τις ανεξάρτητες μεταβλητές σε ένα διάνυσμα x, x_k (k=1,m). Έτσι ορίζουμε ένα μοντέλο για το οποίο, για κάθε πειραματική τιμή y_i^{obs} θα αντιστοιχεί μια υπολογισμένη τιμή y_i^{calc}

$$y_i^{obs} = y_i^{calc} + e_i$$
 $i = 1,m$

Οι όροι e_i εκφράζουν το πειραματικό λάθος. Η παραδοχή αυτής της μεθόδου είναι ότι θεωρεί τους όρους y_i^{calc} χωρίς λάθη. Έτσι μπορούμε να ορίσουμε τώρα την αντικειμενική συνάρτηση. Πρώτα παράγουμε το διάνυσμα των υπολοίπων:

$$r_i = y_i^{obs} - y_i^{calc}$$
 $i = 1, m$

Από τις απλούστερες αλλά όχι λιγότερο χρήσιμες μορφές αντικειμενικής συνάρτησης είναι αυτή του αθροίσματος των τετραγωνισμένων υπολοίπων (Sum of Squared

Residuals ή Sum of Squared Error) SSE. Από αυτή άλλωστε απορρέει και το όνομα της μεθόδου. [25]

$$SSE = \sum_{i=1,m} r_i^2$$

Έτσι ο σκοπός είναι να προσπαθήσουμε να ελαχιστοποιήσουμε μια συνάρτηση του λάθους (των υπολοίπων) δηλαδή προσπαθήσουμε να βρούμε την καλύτερη συμφωνία μεταξύ των παρατηρήσεων και των υπολογισμών [25].

Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος δεν μας περιορίζει ως προς το ποιες τιμές θα θεωρηθούν παρατηρούμενες και ποιες υπολογισμένες δηλαδή άνευ λάθους. Έτσι στη διαδικασία της βαθμονόμησης ενός μοντέλου οι ρόλοι των τιμών συχνά αντιστρέφονται για τον υπολογισμό μεταβλητών τις τιμές των οποίων δεν μπορούμε να γνωρίζουμε εκ των προτέρων, ούτε από τη βιβλιογραφία, ούτε από εργαστηριακές παρατηρήσεις.

Αυτή η πρακτική υιοθετήθηκε και στην παρούσα εργασία για τον υπολογισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας Km_i της κάθε ένωσης. Έτσι αναπτύχθηκε λογισμικό που προσομοίωνε την διαδικασία της HF-LPME για την κάθε ουσία και τον κάθε όγκο διαλύματος του δότη, για πολλές διαδοχικές τιμές του συντελεστή μεταφοράς μάζας Km_i και παράλληλα υπολόγιζε την τιμή του SSE μεταξύ της εξόδου του μοντέλου και των πειραματικών αποτελεσμάτων για το κάθε Km_i. Η τελική έξοδος του προγράμματος ήταν το καλύτερο (min(SSE)) από όλα όσα δοκιμάστηκαν.

Η αρχική υπόθεση που είναι σωστή σύμφωνα με τη θεωρία ήταν ότι το Km_i ήταν χαρακτηριστικό της ουσίας i και άρα σταθερό για την καθεμιά. Έτσι βρέθηκαν οι βέλτιστες τιμές του συντελεστή για τις οποίες υπάρχει η μέγιστη δυνατή συμφωνία μεταξύ πειραματικών τιμών και της εξόδου του μοντέλου για την κάθε ένωση.

Οπότε όπως φαίνεται και στα παρακάτω γραφήματα πρώτα υπολογίστηκε το SSE για την κάθε ουσία και έπειτα ο υπολογισμός του min(Σ(SSE)) για την καθεμία, δηλαδή ο υπολογισμός της τιμής του Km_i που ελαχιστοποιεί το άθροισμα του SSE και των τριών ενώσεων και το αποτέλεσμα εφαρμόστηκε στο μοντέλο ώστε να δώσει τις καλύτερες καμπύλες. Λόγω της πληθώρας των γραφημάτων εδώ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το ακεναφθένιο (εικόνες 37 έως 41) ενώ συγκεντρωτικά όλα τα γραφήματα βρίσκονται στο Παράρτημα Ι.



Εικόνα 37



Εικόνα 38



Εικόνα 39



Εικόνα 40



Εικόνα 41

Παρατηρώντας τα εν λόγω αποτελέσματα ήταν εμφανές ότι η θεώρηση σταθερού συντελεστή μεταφοράς μάζας για κάθε ένωση είναι μια απλούστευση που δεν ισχύει στην πραγματικότητα. Είναι προφανές ότι η παράμετρος Km_i δεν ήταν σταθερή για την κάθε ένωση σε όλους τους όγκους εκχύλισης και η παραδοχή αυτή αφαιρέθηκε από το μοντέλο που τώρα προέβλεπε ότι το Km_i θα άλλαζε. Πιο συγκεκριμένα στην πλειοψηφία των περιπτώσεων θα γινόταν μικρότερος όσο αύξανε ο όγκος. Αυτό εξηγείται αν ληφθεί υπόψη ότι οι εξισώσεις της προσομοίωσης περιέχουν την παραδοχή της τέλειας ανάδευσης, άρα και της στιγμιαίας εξίσωσης οποιασδήποτε διαφοράς συγκέντρωσης παντού στο υδατικό διάλυμα, κάτι που δεν ισχύει.

Στην πραγματικότητα η ανάδευση έγινε σε σταθερές στροφές (1000 rpm) και με τον ίδιο αναδευτήρα σε όλες τις εκχυλίσεις, που σημαίνει ότι η αποτελεσματικότητα της ανάδευσης μειωνόταν με την αύξηση του όγκου του αναδευόμενου διαλύματος. Έτσι ο βέλτιστος Km_i έπρεπε να αναζητηθεί όχι για την κάθε ένωση αλλά για την κάθε ένωση και τον κάθε όγκο ξεχωριστά.

Παρακάτω (εικόνες 42 έως 44) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μοντέλου για το ακεναφθένιο μετά την ενσωμάτωση σε αυτό της παραπάνω αλλαγής. Συνολικά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα ΙΙ.



Εικόνα 42



Εικόνα 43



Εικόνα 4	4
----------	---

Για λόγους που δεν ήταν δυνατό να συσχετισθούν άμεσα με περιβαλλοντικούς η πειραματικούς παράγοντές παρατηρήθηκαν ακόμα κάποιες εναλλαγές στην τιμή του συντελεστή μεταφοράς μάζας. Υποτέθηκε ότι αυτές οφείλονται στο πειραματικό λάθος που δεν είναι δυνατόν να εξαλειφθεί και πάντα ενυπάρχει σε μια πειραματική διαδικασία. Ενδεικτικά πιθανά λάθη όπως, οι μικρές διαφορές που υπήρξαν στον τρόπο εκτέλεσης της διαδικασίας της εκχύλισης κάθε φόρα (τυχαίο λάθος), στις καθημερινές διαφορές θερμοκρασίας του περιβάλλοντος του εργαστηρίου που επηρεάζουν άμεσα το ρυθμό μεταφοράς μάζας, αλλαγή κάποιου εξαρτήματος του χρωματογράφου. Όλα τα παραπάνω είναι δυνατόν να υπάρχουν και μπορούν να αλλοιώσουν τα αποτελέσματα, ειδικά όταν χρησιμοποιείται η μέθοδος δυο φάσεων.

Έχει αναφερθεί ήδη ότι τα τεμάχια των ινών της HF-LPME κόβονται με το χέρι οπότε αποκλίσεις στο μήκος ή διακυμάνσεις στο πάχος των τοιχωμάτων δεν μπορούν να αποφευχθούν, ακόμα οι δυνάμεις που ασκούνται στην ίνα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της κοπής μπορεί να την παραμορφώσουν και να αλλοιώσουν μικροσκοπικά χαρακτηριστικά του υλικού που έχουν σημασία για την εκχύλιση. Τελικά φαίνεται ότι υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που μπορεί να επηρεάζουν τα αποτελέσματα αλλά δεν είναι εύκολα ελέγξιμοι αφού αφορούν κυρίως τυχαία γεγονότα. Αυτοί δεν είναι εφικτό να μετρηθούν με συνήθεις εργαστηριακές πρακτικές π.χ. αλλαγές στη μικροδομή της ίνας λόγω ασκούμενων δυνάμεων κατά τη διάρκεια της κοπής της. Για να δειχθεί ότι μέσω των πειραματικών αποτελεσμάτων διαφαίνεται μόνο ο ρυθμός της κάθε διεργασίας και τίποτε παραπάνω, επεκτάθηκε ο χρόνος προσομοίωσης στο υπολογιστικό μοντέλο ώστε να επιτραπεί στη διαδικασία να φθάσει σε συνθήκες ισορροπίας. Εμπόδιο σε αυτό στάθηκε, όπως και στις πραγματικές συνθήκες η διάλυση του τολουολίου στο νερό, η εξάτμισή του από αυτό και τελικά η πλήρης απουσία οργανικής φάσης, άρα και εκχύλισης.

Έτσι απαγορεύθηκε στο τολουόλιο να περνά στο νερό και υποτέθηκε ότι η οργανική φάση είναι αμετάβλητου όγκου (αυτή η παραδοχή ισχύει άλλωστε στα περισσότερα δημοσιευμένα άρθρα που αντιμετωπίζουν θεωρητικά την HF-LPME). Αυτό επιτεύχθηκέ με τη μείωση κατά μερικές τάξεις μεγέθους του συντελεστή μεταφοράς μάζας του τολουολίου ώστε να υπάρχει το απαραίτητο χρονικό διάστημα για την επίτευξη ισορροπίας στην HF-LPME. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο γράφημα 23 και επιβεβαιώνουν ότι τα τελικά σημεία ισορροπίας είναι αυτά που αναμένονται θεωρητικά αλλά η επίτευξή τους χρειάζεται υπερβολικά μεγάλο χρονικό διάστημα (για το φλορανθένιο πάνω από δέκα ώρες).



Εικόνα 45

10. Συμπεράσματα – Προτάσεις

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα σε ένα γενικότερο πλαίσιο και μέσα από την εμπειρία που αποκτήθηκε από την προσπάθεια μοντελοποίησης της HF-LPME, τελικά φαίνεται ότι οι δυναμικές ιδιότητες των υδροφοβικών εκχυλιζόμενων προϊόντων και του δέκτη παίζουν μεγαλύτερο ρόλο στον καθορισμό της συμπεριφοράς του συστήματος από το σημείο ισορροπίας του που καθορίζεται από την τιμή του συντελεστή κατανομής.

Τον σημαντικότερο ρόλο έχει η φάση του δέκτη (τολουόλιο) και ο ρυθμός αλλαγής του όγκου του λόγω διάλυσης/ εξάτμισης. Στο εργαστήριο παρατηρήθηκαν αρκετά μεγάλες διακυμάνσεις της διάλυσης του τολουολίου σε διαδοχικές όμοιες εκχυλίσεις και το μόνο αίτιο στο οποίο μπόρεσε να αποδοθεί αυτή η διακύμανση ήταν το πειραματικό λάθος.

Ο ρυθμός μείωσης του δέκτη είναι ένα στοιχείο που πρέπει να ελεγχθεί αν θέλουμε σταθερά και επαναλήψιμα αποτελέσματα. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε έδειξε ότι όσο πέφτει το Vorg με το πέρασμα του χρόνου, οι συγκεντρώσεις γίνονται όλο και πιο ευαίσθητες στις διακυμάνσεις του, από κάποιο σημείο και μετά η παραμικρή διαφορά στην συγκέντρωση του τολουολίου τις κάνει να διαφέρουν κατά πολύ λόγω συμπύκνωσης του i στο διάλυμα του δέκτη.

Η σημασία αυτής της παραμέτρου φαίνεται στο γράφημα 24 όπου απεικονίζεται η επιρροή της σταδιακής μείωσης του δέκτη V_{org} στην συγκέντρωση της i στον ίδιο θεωρώντας τα mole της i που είναι διαλυμένα στον δέκτη V_{org} σταθερά για λόγους απλότητας. Έτσι ισχύει ότι $C_{org} = n_{org}/V_{org}$, όταν έστω η αρχική συγκέντρωση είναι 0,1 μg/ml και ο αρχικός όγκος 3 μl και μειώνεται σταδιακά φαίνεται η συμπύκνωση του διαλύματος. Από ένα σημείο και μετά η τιμή της συγκέντρωσης εκτινάσσεται προς το άπειρο.



Εικόνα 46

Είναι λοιπόν φανερό ότι μια μικρής κλίμακας διακύμανση στην τιμή του V_{org} μπορεί να έχει αρκετά μεγάλο αντίκτυπο στην C_{org} όσο το V_{org} πλησιάζει το μηδέν.

Συμπερασματικά φαίνεται ότι η οργανική φάση πρέπει να επιλέγεται όχι με μόνο κριτήριο το για ποιες ουσίες θα χρησιμοποιηθεί, αλλά και το πόσο διαλυτή στο νερό και πτητική είναι, ώστε να υπάρχουν αποτελέσματα όσο το δυνατόν πιο σταθερά.

Ένα ακόμα συμπέρασμα είναι ότι τουλάχιστον για τις ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν, μεγάλα χρονικά διαστήματα εκχύλισης της τάξης των 30 min δεν είναι αναγκαία ούτε επιθυμητά, αφού η ανάκτηση είναι αρκετή από νωρίς ενώ δεν χρειάζονται ούτε μεγάλοι όγκοι δότη αφού σε γενικές γραμμές μάλλον δυσκολεύουν την εκχύλιση, ρίχνουν την απόδοση της και αυτό φαίνεται από τους αριθμούς που καθορίζουν την απόδοση της (EF, Recovery).

Μια ακόμα σημαντική παράμετρος για τον έλεγχο της σταθερότητας της μεθόδου φαίνεται να είναι η θερμοκρασία που τελικά επηρεάζει όλες τις παραμέτρους της εκχύλισης με μη ελεγχόμενο τρόπο (ρυθμούς διάλυσης και εξάτμισης τολουολίου, ρυθμούς μεταφοράς μάζας των PAHs, διαλυτότητες).

Άρα ο έλεγχος της θερμοκρασίας είναι μια πρόταση για την επίτευξη σταθερότερων και συγκρίσιμων αποτελεσμάτων, αν όχι αυστηρή, με έλεγχο της θερμοκρασίας του διαλύματος τότε τουλάχιστον του περιβάλλοντος (εργαστηρίου). Παραδειγματικά αναφέρεται ότι το εργαστηριακό μέρος της παρούσας εργασίας άρχισε καλοκαίρι και ολοκληρώθηκε αρχές χειμώνα. Έτσι θεωρείται πιθανό οι θερμοκρασίες περιβάλλοντος να είχαν τουλάχιστον 3 – 5 βαθμούς διαφορά.

Όσο αφορά τον τρόπο ανάδευσης, αναφέρεται στη βιβλιογραφίαι και η επιλογή της ανάδευσης με δόνηση εκτός από αυτή με αναδευτήρα [7]. Ίσως αυτό να είναι προτιμότερο αφού έτσι δεν θα έχει σημασία αν η ίνα μπήκε κατακόρυφα, ακριβώς πάνω στον κεντρικό άξονα του κυλίνδρου του υδατικού διαλύματος, πιο χαμηλά η πιο ψηλά (κοντά η μακριά από τον αναδευτήρα) εφόσον η δόνηση θα μεταφέρεται ομοιόμορφα σε όλο τον όγκο του διαλύματος.

Θα χρειαστεί περαιτέρω έρευνα για την ανάπτυξη ενός γενικότερα αξιόπιστου μοντέλου με περισσότερα πειραματικά δεδομένα που είναι το βασικό εφόδιο για να είναι έγκυρο και αξιόπιστο ένα μοντέλο, η συμφωνία του με τα πειραματικά δεδομένα.

Τα συμπεράσματα για το τολουόλιο μπορούν να εφαρμοσθούν και για άλλες φάσεις δότη αφού αυτές στην πλειοψηφία τους είναι πτητικές οργανικές ουσίες και λόγω ομοιότητας θα υπόκεινται στην ίδια διαδικασία διάλυσης και εξάτμισης με αυτό.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

[1] The fates of aromatics model (FOAM): Description, Application and Analysis S.M. Bartell, R.H. Gardner and R.V. O'Neill United States, 1983 Jan 01, International Society for Ecological Modeling (ISEM)

[2] Enviromental Contaminants Encyclopaedia PAHs Entry, National Park Service, Water Resources Divisions, Water Operations Branch

[3] Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons U.S. Department of Health and Human Servaces Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry

[4] Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria Enviroment International 29 (2003) 475-480

[5] Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis

E. Manoli*, C. Samara, Trends in Analytical Chemistry, vol. 18, no. 6, 1999

[6] Pattern of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in indoor air: Exploratory principal component analysis
 Somenath Mitra, Nancy C. Wilson
 Environment International ; Vol/Issue: 18:5,1992 Jan 01

[7] Developments in liquid-phase microextractionE. Psillakis, N. Kalogerakis, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 22, No 10, 2003

[8] Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση Εκδόσεις Γ. Α. Πνευματικός, Αθήνα 1980

[9] Recent developments in solid-phase micro extraction coatings and related techniques Cristian Dietz et al, Journal of Chromatography A, 1103 (2006) 183-192 [10] Ionic liquid-based liquid-phase microextraction, a new sample enrichment procedure for liquid chromatography Jing-fu Liu a, Journal of Chromatography A, 1026 (2004) 143-147

[11] Recovery, Enrichment and selectivity in liquid-phase microextraction. Comparison with conventional liquid-liquid extraction Journal of Chromatography A, 963 (2002) 3-17

[12] An Introduction to Chemical Engineering Analysis Using Mathematica Henry C. Foley The Pennsylvania State University University Park, PA

[13] Gas Chromatography by Ian A. Fowlis Εκδόσεις ACOL, 1986

[14] Handbook Of Instrumental Techniques For Analytical Chemistry Mary Jane Van Sant, America's Technical Center

[15] Fundamentals Of Analytical Chemistry Douglas A. Skoog, Donald M. West Brooks Cole; 8th Rev Ed edition, Aug 2003

[16] David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistryand Physics, Internet Version 2005 (This work contains information obtained from authentic and highly regarded sources)

[17]Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid–liquid extraction Stig Pedersen-Bjergaard, Knut Einar Rasmussen, Journal of Chromatography A, 1184 (2008) 132-142

[18] Matlab, The language of technical computing-Getting started with Matlab V.7 The Mathworks

[19] Οικολογία, οικοσυστήματα και προστασία του περιβάλλοντος Κίμων Χατζημπίρος, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2003

[20] Enviromental modelling using Matlab E. Holzbecher, Εκδόσεις Springer, 2007

[21] Mass Transfer Characteristics of Solvent Extraction into a Single Drop at the Tip of a Syringe Needle Michael A. Jeannot and Frederick F. Cantwell*, Analytical Chemistry, 1997, 69, 235-239
[22] Solvent Microextraction into a Single Drop Michael A. Jeannot and Frederick F. Cantwell*, Analytical Chemistry, 1996, 68, 2236-2240

[23] Περιβαλλοντικά μοντέλα: Τύχη και μεταφορά ρύπων στον αέρα, νερό και έδαφος Jerald L. Schnoor, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2003

[24] Handbook of Chemical Property, Property estimation methods pg 1-40, 1-41 An American Chemical Society Publication (May 5, 1990)

[25] Data Fitting in the Chemical Sciences Peter Gans, John Wiley & Sons, 1992

[26] An Introduction to Sensitivity Analysis MIT System Dynamics in Education Project, September 6, 1996 Copyright © 2001 by the Massachusetts Institute of Technology

Παράρτημα Ι

(Γραφήματα με σταθερό συντελεστή μεταφοράς μάζας για κάθε ένωση)



Εικόνα 47



Εικόνα 48



Εικόνα 49



Εικόνα 50



Εικόνα 51



Εικόνα 52



Εικόνα 53



Εικόνα 54



Εικόνα 55



Εικόνα 56



Εικόνα 57



Εικόνα 58



Εικόνα 59



Εικόνα 60



Εικόνα 61

Παράρτημα ΙΙ

Corg vs time for Napthalene V=5ml 12000 j 10000





Εικόνα 62



Εικόνα 63



Εικόνα 64



Εικόνα 65



Εικόνα 66



Εικόνα 67



Εικόνα 68



Εικόνα 69



Εικόνα 70

Παράρτημα ΙΙΙ (Κώδικας Matlab)

Αρχείο TOTALERROR.m

Από αυτό το αρχείο γίνεται η εισαγωγή των πειραματικών δεδομένων για τις συγκρίσεις και τις γραφικές παραστάσεις, ορίζονται οι αρχικές συνθήκες, οι σταθερές, οι επιλογές ανάλογα με το ποια ουσία και ποιόν όγκο θέλει να τρέξει ο χρήστης, ο τρόπος που παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και καλείται ο solver του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων.

function [ERROR] = TOTALERROR
%%%HF-LPME MATHEMATICAL MODEL
%Movτελοποίηση της HF-LPME

%Το πρόγραμμα αρχίζει 'καθαρίζοντας' τη μνήμη από προηγούμενες εκτελέσεις %προγραμμάτων και δημιουργώντας ένα αρχείο (model.txt) για την αποθήκευση των %εξόδων του (για εύκολη παρατήρηση των διακυμάνσεων τους)

clear all clc

delete model.txt

```
fid = fopen('model.txt','a');
fprintf(fid,' Aποτελεσματα προσομοιωσης \n');
fprintf(fid,' \n');
fprintf(fid,' xiaq Vorg xaqtol xiorg xiorg/xiaq dVorgdt t \n');
fclose(fid);
```

warning off MATLAB:ode15s:IntegrationTolNotMet

% Εδώ μπορεί να γίνει επιλογή των δεδομένων που θα χρησιμοποιηθούν για τη % σύγκριση των πειραματικών μετρήσεων με την θεωρητική προσομοίωση τους. % Εισαγωγή των χρονικών στιγμών που αντιστοιχούν στην HF-LPME tdata(1) = 0 ; % s t = 0 tdata(2) = 300 ; % s t = 5 min tdata(3) = 600 ; % s t = 10 min

cuaca(4) = 500, $c = 15$ min	tdata(4)	=	900	;	90	s	t =	15	min
------------------------------	----------	---	-----	---	----	---	-----	----	-----

tdata(5)	=	1200	;	010	S	t	=	20	min
tdata(6)	=	1800	;	00	s	t	=	30	min

```
%napthalene
```

%5ml									
%t(min)		0	5	10	15	20	30		
%t(sec)		0	300	600	900	1200	1800		
xiaqn5 =	[10	9.29	8.95	8.55	8.48	7.16];	%µg/ml
xiorgn5=	[0	2541	3740	5183	5425	10159];	%µg/ml
vorgn5 =	[3	nan	nan	nan	nan	0.85]/10^3;	%microlt
%9ml									
xiaqn9 =	[10	9.6	9.53	9.39	9.33	9.33];	
xiorgn9=	[0	2543	3039	3933	4324	7199];	
vorgn9 =	[3	nan	nan	nan	1.15	0.4]/10^3;	
%15ml									
xiaqn15 =	[10	9.92	9.83	9.71	9.66	9.49];	
xiorgn15=	[0	843	1802	3091	3654	6469];	
vorgn15 =	[3	nan	nan	nan	nan	1.4]/10^3;	

%acenapthene

%5ml %t(secs) xiaqac5 = xiorgac5= vorgac5 =	[[[0 10 0 3	300 9.72 983 nan	600 9.54 1653 nan	900 9.46 1916 nan	1200 9.26 2650 nan	1800 8.98]; 4643]; 0.95]/10^3;
%9ml xiaqac9 = xiorgac9= vorgac9 =	[[[10 0 3	9.87 808 nan	9.75 1602 nan	9.88 2649 nan	9.36 4100 1.1	9.21]; 6883]; 0.4]/10^3;

%15ml

xiaqac15 = [10 9.96 9.89 9.85 9.80 9.70]; xiorgac15= [0 475 1139 1619 2143 4235]; vorgac15 = [3 nan nan nan nan 1.15]/10^3;

%fluoranthene

%5ml								
%t(secs)		0	300	600	900	1200	1800	
xiaqfl5 =	[10	9.91	9.77	9.65	9.46	9.00];
xiorgfl5=	[0	310	808	1259	1924	3578];
vorgfl5 =	[3	nan	nan	nan	nan	1.1]/10^3;
%9ml								
xiaqfl9 =	[10	9.98	9.92	9.92	9.78	9.43];
xiorgfl9=	[0	133	483	1074	1392	3668];
vorgfl9 =	[3	nan	nan	nan	nan	0.75]/10^3;
%15ml								
xiaqfl15 =	[10	9.96	9.93	9.87	9.75	9.58];
xiorgfl15=	[0	421	717	1413	2723	4534];
vorgfl15 =	[3	nan	nan	nan	nan	0.8]/10^3;

```
global KmAm Kmt Km Am Ktw xsolagtol Vag Kvap dtol Corg Cag EF
% Δημιουργία των αρχείων SSEKM που αποθηκεύουν τα διάφορα SSE για τα αντίστοιχα
%Km
SSEKM1=zeros(40,1);
SSEKM2=zeros(40,1);
SSEKM3=zeros(40,1);
Kmplot=zeros(40,1);
% Εδώ γίνεται η επιλογή της ουσίας και του όγκου για τον οποίο θα γίνει η
%προσομοίωση
i=input('Διαλεξε την ενωση: 1=napthalene 2=acenapthene 3=fluoranthene: ');
if i==1
                    % Ktw Napthalene --> HANDBOOK:6.006, Kow: 2.300
   Ktw=6006
                 ;
   Km=0.0004
                 ;
elseif i==2
   Ktw=132429
                ;
                    % Ktw Acenapthene --> HANDBOOK:132.429, Kow: 21.000
   Km=0.000002
                ;
elseif i==3
   Ktw=6505149
                    % Ktw Fluoranthene --> HANDBOOK:6.505.149, Kow: 340.000
               ;
   Km=0.0000016 ;
else
   return
end
Volume=input('Διαλεξε τον ογκο της υδατικης φασης για εκχυλιση V=(5ml, 9ml,
15ml) :
          ');
if Volume==5&&i==1
   VOL=1;
   xiaqdata=xiaqn5;
   xiorgdata=xiorgn5;
   vorgdata=vorgn5;
   Vaq=5;
elseif Volume==9&&i==1
   VOL=2;
   xiaqdata=xiaqn9;
   xiorgdata=xiorgn9;
   vorgdata=vorgn9;
   Vag=9;
elseif Volume==15&&i==1
   VOL=3;
   xiaqdata=xiaqn15;
   xiorgdata=xiorgn15;
   vorgdata=vorgn15;
   Vag=15;
elseif Volume==5&&i==2
   VOL=1;
   xiaqdata=xiaqac5;
   xiorgdata=xiorgac5;
   vorgdata=vorgac5;
```

```
Vaq=5;
elseif Volume==9&&i==2
   VOL=2;
   xiaqdata=xiaqac9;
   xiorgdata=xiorgac9;
   vorgdata=vorgac9;
   Vaq=9;
elseif Volume==15&&i==2
   VOL=3;
   xiaqdata=xiaqac15;
   xiorgdata=xiorgac15;
   vorgdata=vorgac15;
   Vaq=15;
elseif Volume==5&&i==3
   VOL=1;
   xiaqdata=xiaqf15;
   xiorgdata=xiorgfl5;
   vorgdata=vorgfl5;
   Vaq=5;
elseif Volume==9&&i==3
   VOL=2;
   xiaqdata=xiaqf19;
   xiorgdata=xiorgfl9;
   vorgdata=vorgf19;
   Vaq=9;
elseif Volume==15&&i==3
   VOL=3;
   xiaqdata=xiaqfl15;
   xiorgdata=xiorgfl15;
   vorgdata=vorgfl15;
   Vaq=15;
else
   return
end
% Γίνονται οι δοκιμές των διάφορων τιμών του Km για να υπολογιστει το
%αντίστοιχο SSE
for step=1:40
```

```
if i==1
Km= Km + 0.00018;
elseif i==2
Km= Km + 0.000004;
else i==3;
Km= Km + 0.00000006;
end
```

```
Kmplot(step,1)=Km;
%--- ???????? ----- % ??????? ------%
Kmt = 58; %
Am = 0.00003675; % m2 ==> Am=2*π*R*h= 0.00003675 m2
KmAm = Km*Am;
```

```
dtol = 870000 ;
                                    micrograms/ml
                               8
xsolaqtol = 515;
                                    micrograms/ml
                               8
       = 0.0000050 ;
KLa
                               8
                                    m/h 14.1 cm/h
    = 0.28 ;
Htol
                               8
Kvap=KLa/Htol ;
                               8
% Αρχικές Συνθήκες
      = 10 ;
= 0.003
xiaqo
                                    µg/ml(micrograms/ml ==> kg/m3)
                               8
Vorgo
               ;
xaqtolo = 0 ;
      = 0 ;
                                   µq/ml(micrograms/ml ==> kq/m3)
xiorqo
                               8
% Χρονικοί Περοιρισμοί για τον ode solver
t0 = 0;
                               8
                                    sec
tfinal = 1800;
                               8
                                    sec
tspan = [t0 300 600 900]
                          1200 tfinal ];
VEC0 = [ xiago Vorgo xaqtolo xiorgo ]' ;
[t,VEC] = ode15s('errorode1', tspan, VEC0) ;
sz=size(VEC);
grsz=sz(1,1);
% Υπολογισμός του SSE
elseif Volume==9 && i==1
ssen9=sum((xiorqn9'-VEC(:,4)).^2);
sse=ssen9;
elseif Volume==15 && i==1
ssen15=sum((xiorgn15'-VEC(:,4)).^2);
sse=ssen15;
elseif Volume==5 && i==2
sseac5=sum((xiorgac5'-VEC(:,4)).^2);
sse=sseac5;
elseif Volume==9 && i==2
sseac9=sum((xiorgac9'-VEC(:,4)).^2);
sse=sseac9;
elseif Volume==15 && i==2
sseac15=sum((xiorgac15'-VEC(:,4)).^2);
sse=sseac15;
elseif Volume==5 && i==3
ssef15=sum((xiorgf15'-VEC(:,4)).^2);
sse=ssef15;
elseif Volume==9 && i==3
ssef19=sum((xiorqf19'-VEC(:,4)).^2);
sse=ssef19;
else Volume==15 && i==3;
ssef115=sum((xiorqf115'-VEC(:,4)).^2);
sse=ssef115;
end
```

```
% Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων
figure(1)
hold on
subplot(2,2,1)
plot(t, VEC(:, 1), 'r-
',tdata,xiaqdata,'m.'),xlabel('time[s]'),ylabel('x(i,aq)[µg/ml]') % red
%axis([-50 6000 0 0.011])
grid on
if Volume==5 && i==1
text(t(grsz,1),VEC(grsz,1),' \leftarrow napth 5ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiaqdata(1,6),' \leftarrow napth 5ml exp','FontSize',6)
elseif Volume==9 && i==1
text(t(grsz,1),VEC(grsz,1),' \leftarrow napth 9ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiaqdata(1,6),' \leftarrow napth 9ml exp','FontSize',6)
elseif Volume==15 && i==1
text(t(grsz,1),VEC(grsz,1),' \leftarrow napth 15ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiaqdata(1,6),' \leftarrow napth 15ml exp','FontSize',6)
elseif Volume==5 && i==2
text(t(grsz,1),VEC(grsz,1),' \leftarrow acen 5ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiaqdata(1,6),' \leftarrow acen 5ml exp','FontSize',6)
elseif Volume==9 && i==2
text(t(grsz,1),VEC(grsz,1),' \leftarrow acen 9ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiaqdata(1,6),' \leftarrow acen 9ml exp','FontSize',6)
elseif Volume==15 && i==2
text(t(grsz,1),VEC(grsz,1),' \leftarrow acen 15ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiaqdata(1,6),' \leftarrow acen 15ml exp','FontSize',6)
elseif Volume==5 && i==3
text(t(grsz,1),VEC(grsz,1),' \leftarrow fluor 5ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiaqdata(1,6),' \leftarrow fluor 5ml exp','FontSize',6)
elseif Volume==9 && i==3
text(t(grsz,1),VEC(grsz,1),' \leftarrow fluor 9ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiaqdata(1,6),' \leftarrow fluor 9ml exp','FontSize',6)
else Volume==15 && i==3;
text(t(grsz,1),VEC(grsz,1),' \leftarrow fluor 15ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiaqdata(1,6),' \leftarrow fluor 15ml exp','FontSize',6)
end
hold on
subplot(2,2,2)
plot(t, VEC(:, 2), 'g-
',tdata,vorqdata,'m.'),xlabel('time[s]'),ylabel('(Vorq)[\mul]')
                                                                   % areen
%axis([0 6000 0 0.00000003])
grid on
if Volume==5 && i==1
text(t(grsz,1),VEC(grsz,2),' \leftarrow napth 5ml sim','FontSize',6)
elseif Volume==9 && i==1
text(t(qrsz,1),VEC(qrsz,2),' \leftarrow napth 9ml sim','FontSize',6)
elseif Volume==15 && i==1
text(t(grsz,1),VEC(grsz,2),' \leftarrow napth 15ml sim','FontSize',6)
elseif Volume==5 && i==2
text(t(grsz,1),VEC(grsz,2),' \leftarrow acen 5ml sim','FontSize',6)
elseif Volume==9 && i==2
text(t(grsz,1),VEC(grsz,2),' \leftarrow acen 9ml sim','FontSize',6)
elseif Volume==15 && i==2
text(t(grsz,1),VEC(grsz,2),' \leftarrow acen 15ml sim','FontSize',6)
elseif Volume==5 && i==3
text(t(grsz,1),VEC(grsz,2),' \leftarrow fluor 5ml sim','FontSize',6)
```

```
elseif Volume==9 && i==3
text(t(qrsz,1),VEC(qrsz,2),' \leftarrow fluor 9ml sim','FontSize',6)
else Volume==15 && i==3;
text(t(grsz,1),VEC(grsz,2),' \leftarrow fluor 15ml sim','FontSize',6)
end
hold on
subplot(2,2,3)
plot(t,VEC(:,3),'b-'),xlabel('time[s]'),ylabel('x(aq,tol)[µg/ml]') % blue
%axis([0 6000 0 0.515])
grid on
if Volume==5 && i==1
text(t(grsz,1),VEC(grsz,3),' \leftarrow napth 5ml','FontSize',6)
elseif Volume==9 && i==1
text(t(qrsz,1),VEC(qrsz,3),' \leftarrow napth 9ml','FontSize',6)
elseif Volume==15 && i==1
text(t(grsz,1),VEC(grsz,3),' \leftarrow napth 15ml','FontSize',6)
elseif Volume==5 && i==2
text(t(grsz,1),VEC(grsz,3),' \leftarrow acen 5ml','FontSize',6)
elseif Volume==9 && i==2
text(t(grsz,1),VEC(grsz,3),' \leftarrow acen 9ml','FontSize',6)
elseif Volume==15 && i==2
text(t(grsz,1),VEC(grsz,3),' \leftarrow acen 15ml','FontSize',6)
elseif Volume==5 && i==3
text(t(grsz,1),VEC(grsz,3),' \leftarrow fluor 5ml','FontSize',6)
elseif Volume==9 && i==3
text(t(grsz,1),VEC(grsz,3),' \leftarrow fluor 9ml','FontSize',6)
else Volume==15 && i==3;
text(t(qrsz,1),VEC(qrsz,3),' \leftarrow fluor 15ml','FontSize',6)
end
hold on
subplot(2,2,4)
plot(t,VEC(:,4), 'k-
',tdata,xiorqdata,'m.'),xlabel('time[s]'),ylabel('x(i,orq)[uq/ml]') % black
axis([0 3000 0 13000])
grid on
if Volume==5 && i==1
text(t(grsz,1),VEC(grsz,4),' \leftarrow napth 5ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiorgdata(1,6),' \leftarrow napth 5ml exp','FontSize',6)
elseif Volume==9 && i==1
text(t(qrsz,1),VEC(qrsz,4),' \leftarrow napth 9ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiorgdata(1,6),' \leftarrow napth 9ml exp','FontSize',6)
elseif Volume==15 && i==1
text(t(grsz,1),VEC(grsz,4),' \leftarrow napth 15ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiorgdata(1,6),' \leftarrow napth 15ml exp','FontSize',6)
elseif Volume==5 && i==2
text(t(grsz,1),VEC(grsz,4),' \leftarrow acen 5ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiorqdata(1,6),' \leftarrow acen 5ml exp','FontSize',6)
elseif Volume==9 && i==2
text(t(grsz,1),VEC(grsz,4),' \leftarrow acen 9ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiorgdata(1,6),' \leftarrow acen 9ml exp','FontSize',6)
elseif Volume==15 && i==2
text(t(grsz,1),VEC(grsz,4),' \leftarrow acen 15ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiorgdata(1,6),' \leftarrow acen 15ml exp','FontSize',6)
elseif Volume==5 && i==3
text(t(grsz,1),VEC(grsz,4),' \leftarrow fluor 5ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiorgdata(1,6),' \leftarrow fluor 5ml exp','FontSize',6)
elseif Volume==9 && i==3
```

```
text(t(grsz,1),VEC(grsz,4),' \leftarrow fluor 9ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiorqdata(1,6),' \leftarrow fluor 9ml exp','FontSize',6)
else Volume==15 && i==3;
text(t(grsz,1),VEC(grsz,4),' \leftarrow fluor 15ml sim','FontSize',6)
text(tdata(1,6),xiorgdata(1,6),' \leftarrow fluor 15ml exp','FontSize',6)
end
% Γραφική απεικόνιση Km vs SSE
if Volume==5
    SSEKM1 (step, 1) = sse;
figure(2)
hold on
plot(Km,sse,'k.-'),xlabel('Mass Transfer Coefficient Km'),ylabel('Sum Square of
Error!)
save('KMFILE1', 'SSEKM1')
    if
           i==1
        title('SSE vs Km for Napthalene')
    elseif i==2
        title('SSE vs Km for Acenapthene')
    elseif i==3
        title('SSE vs Km for Fluoranthene')
    end
elseif Volume==9
    SSEKM2(step,1)=sse;
figure(2)
hold on
plot(Km,sse,'bs-'),xlabel('Mass Transfer Coefficient Km'),ylabel('Sum Square of
Error ')
save('KMFILE2', 'SSEKM2')
    if
          i ==1
        title('SSE vs Km for Napthalene')
    elseif i==2
       title('SSE vs Km for Acenapthene')
    elseif i==3
        title('SSE vs Km for Fluoranthene')
    end
elseif Volume==15
   SSEKM3(step, 1)=sse;
figure(2)
hold on
plot(Km,sse,'ro-'),xlabel('Mass Transfer Coefficient Km'),ylabel('Sum Square of
Error ')
save('KMFILE3','SSEKM3')
    if i==1
        title('SSE vs Km for Napthalene')
    elseif i==2
        title('SSE vs Km for Acenapthene')
    elseif i==3
        title('SSE vs Km for Fluoranthene')
    end
else
end
```

```
% Υπολογισμός του Km με το καλύτερο fit στα πειραματικά αποτελέσματα
load KMFILE1 ;
load KMFILE2
              ;
load KMFILE3
             ;
ERROR= [SSEKM1 SSEKM2 SSEKM3];
TOTALERR = sum(ERROR');
MINERROR=min(TOTALERR);
TOTALERROR=TOTALERR';
clc
ERROR, TOTALERROR, MINERROR
[I] = ind2sub(size(TOTALERROR), find(TOTALERROR==MINERROR));
    if
           i==1
    Kmbest= Km - (40-I)*0.00018;
    elseif i==2
    Kmbest= Km - (40-I)*0.000004;
    else i==3
    Kmbest= Km - (40-I)*0.0000006;
    end
disp('The best mass transfer coefficient equals to: '), Kmbest
figure(3)
hold on
plot(Kmplot, TOTALERROR, '.-')
xlabel('Km')
ylabel('\Sigma(SSE)')
if
      i==1
title('\Sigma(SSE) vs Km for Napthalene')
elseif i==2
title('\Sigma(SSE) vs Km for Acenapthene')
elseif i==3
title('\Sigma(SSE) vs Km for Fluoranthene')
end
warning on all
delete KMFILE1.mat KMFILE2.mat KMFILE3.mat
% Αυτό είναι hyperlink για εύκολη επανεκτέλεση
disp('<a href="matlab:error1">Τρέξε το μοντέλο ξανά</a>')
```

end

Αρχείο ERRORODE.m

Σε αυτό το αρχείο προσδιορίζονται οι διαφορικές εξισώσεις και προσδιορίζονται με τον τρόπο που 'θέλει' ο solver για να λειτουργήσει σωστά.

```
function dVECdt = selode(t,VEC)
global KmAm Km Am Kmt Ktw xsolagtol Vag Kvap dtol Vorg
xiaq = VEC(1);
Vorg = VEC(2);
xaqtol = VEC(3);
xiorg = VEC(4);
% Απαγορεύει στο Vorg να πάρει αρνητικές τιμές.
if Vorg<=0
  Vorg=0;
end
dxiaqdt = -( KmAm/Vaq ) * ( xiaq*Ktw - xiorg ) ;
dVorgdt = -(Kmt*Am/dtol)*(xsolaqtol - xaqtol);
dxaqtoldt = (Kmt*Am/Vaq)*(xsolaqtol - xaqtol)
- ( Kvap*xaqtol )/( Vaq) ;
dxiorgdt = (KmAm/Vorg)*( xiaq*Ktw-xiorg )
- ( xiorg/Vorg) * (dVorgdt) ;
dVECdt = [ dxiaqdt dVorgdt dxaqtoldt dxiorgdt ]';
% Κώδικας στη γλώσσα C για τον καθορισμό του format του model.txt
fid = fopen('model.txt','a');
fprintf(fid, ' %+9.7f %+13.11f %+15.13f %+12.6f
                                            %+14.6f
%+23.20f
        %+2.1f\n',xiaq,Vorq,xaqtol,xiorq,xiorq/xiaq,dVorqdt,t);
fclose(fid);
```

Παράρτημα IV Χρήσεις της HF-LPME [24]

Table 4

Overview of LPME applications					Analytical method CE FIA-MS LC-MS CE a (pH CE CE CE CE CE CE CE CE CE CE CE CE CE C	
Analytes	2-Phase/3-phase	Sample	SLM	Acceptor phase	Analytical method	Refs.
Drug analysis/pharmaceuticals						
Amino alcohols	3-Phase	Urine	1-Octanol	100 mM HCl	CE	[27]
Amphetamines	3-Phase	Blood, urine	Dihexyl ether	10 mM HC1	FIA-MS	[28]
Anabolic steroids	2-Phase	Urine	1-Octanol	1-Octanol	LC-MS	[29]
Antidepressants	3-Phase	Human breast milk	Polyphenyl- methylsiloxane	10 mM HCl	CE	[30]
Antidepressants	3-Phase	Blood, plasma	Dodecyl acetate	200 mM HCOOH	LC-MS	[31]
Antiinflammatory drugs	3-Phase	Urine	Dihexyl ether	10 mM NaOH	CE	[32]
Basic drugs	2-Phase	Plasma	1-Octanol	1-Octanol	GC	[33]
	3-Phase	Plasma, urine	1-Octanol	10 mM phosphate (pH 3)	CE, HPLC	
Basic drugs	3-Phase	Blood, plasma, urine	Dihexyl ether	100 mM HCl	CE	[23]
Basic drugs	3-Phase	Plasma	Dihexyl ether	10 mM HC1	CE	[16]
Basic drugs	3-Phase	Plasma, urine	1-Octanol	50 mM HCl	CE	[34]
Basic drugs	3-Phase	Water, plasma	Dihexyl ether	10 mM HCl	CE	[17]
Basic drugs	3-Phase	Hair	1-Octanol	10 mM HCl	HPLC	[35]
Basic drugs	3-Phase	Water	Dihexyl ether	Different acids	CE	[36]
Benzodiazepines	2-Phase	Plasma, urine	Dihexyl ether	Dihexyl ether	GC	[37]
		- more and the	1-octanol, butyl acetate	1-octanol, butyl acetate		Co. 1
Benzodiazenines	3.Phase	Blood	Nonanol	1 M HCl	HPLC	[38]
Cappabigol	2-Phase	Usion	PSTEA + L-ortana	RSTEA + 1-octane	CC-MS	[30]
Chiral drugs	3.Phase	Plasma	Dibayyl athar	10 mM HCl	CE	[40]
Citalanara	3-Fhase	Plasma	Diherryl ether	20 mM sharehote (all	CE	[40]
Citaiopram	3-Phase	Plasma	Dinexyl ether	2.8)	CE	[41]
Citalopram	3-Phase	Plasma	Dodecyl acetate	20 mM phosphate (pH 2.8)	CE	[42]
Cocaine	2-Phase	Urine	Chloroform	Chloroform	GC	[13]
Cocaine	2-Phase	Saliva	Chloroform	Chloroform	GC	[43]
Doping agents	3-Phase	Urine	1-Octanol	50 mM NH ₃	LC-MS	[44]
Methamphetamine	3-Phase	Plasma, urine	1-Octanol	100 mM HCl	CE	[6]
Mirtazapine	2-Phase	Plasma	Toluene	Toluene	HPLC	[45]
Polar drugs	3-Phase	Plasma	1-Octanol	50 mM HCl	LC-MS	[46]
Polar drugs	3-Phase	Plasma	1-Octanol	50 mM HCl	CE	[47]
Salbutamol, terbutaline	3-Phase	Tablets, urine	Dihexyl ether + Aliquat 336	l M NaBr	LC-MS	[48]
Triphenylphosphine oxide	2-Phase	Pharmaceuticals	1-Octanol	1-Octanol	HPLC	[49]
Environmental						
Acidic drugs	3-Phase	Wastewater	1-Octanol	10 mM (NH ₄) ₂ CO ₃	LC-MS	[50]
Acidic herbicides	2-Phase	Water	1-Octanol	1-Octanol	GC-MS	[51]
Analgesics	2-Phase	Water	1-Octanol	1-Octanol	GC-MS	[52]
Antiinflammatory drugs	3-Phase	Wastewater	1-Octanol	10 mM NaOH	HPLC	[53]
Antiinflammatory drugs	3-Phase	Water	1-Octanol	100 mM NaOH	HPLC	[54]
Aromatic amines	3-Phase	Tap, surface water	Dihexyl ether	0.5 M HCl + 18-crown-6 ether	HPLC	[55]
Aromatic amines	3-Phase	Water	1-Octanol	500 mM HCl	CE	[56]
Aromatic amines	3-Phase	Water	Benzyl alcohol + ethyl acetate	10 mM HCl	HPLC	[57]
BTEX	2-Phase	Water	1-Octanol	1-Octanol	GC-MS	[58]
Carbamate pesticides	2-Phase	Water	1-Octanol	1-Octanol	GC-MS	[59]
Chlorophenols	3-Phase	Water	Ionic liquids	100 mM NaOH	HPLC	[60]
Dichlorphenol	2-Phase	Water, urine	1-Octanol	1-Octanol	GC-MS	[61]
Dinitrophenols	3-Phase	Water	Undecane	600 mM NaHCO3	HPLC	[62]
Fatty acids	2-Phase	Water	1-Octanol	1-Octanol	GC-MS	[63]
Fungicides	2-Phase	Farm water	Toluene	Toluene	GC	[64]
Haloacetic acide	3.Phase	Drinking water	Diheryl ether + TOPO	10 mM NaOH	HPLC	1651
Haloacette actus	2 Dhase	Dives water	Negeod i dibertel	LM N-OH	HPLC	[05]
Hydroxyaromatic compounds	5-Filase	Kivel water	ether	i mi NaOri	ITTLE	[00]
Inorganic selenium	2-Phase	Water	Tetrachioromethane	Tetrachloromethane	ETV-ICP- MS	[67]
Insecticides	2-Phase	Water	Toluene	Toluene	GC	[68]
Nitroaromatics	2-Phase	Water	Toluene	Toluene	GC-MS	[69]

Table 4 (Continued)						
Analytes	2-Phase/3-phase	Sample	SLM	Acceptor phase	Analytical method	Refs.
Nitrophenols	3-Phase	Seawater	I-Octanol	10 mM NaOH	HPLC	[70]
Organic pollutants	2-Phase	Rainwater	Toluene	Toluene	GC-MS	[71]
Organic pollutants	2-Phase	Marine sediments	Toluene	Toluene	GC-MS	[72]
Organochlorine pesticides	2-Phase	Seawater	Toluene	Toluene	GC-MS	[73]
Organochlorine pesticides	2-Phase	Water	Toluene	Toluene	GC-MS	[74]
Organophosphorus pesticides	2-Phase	Lake water	Cyclohexane	Cyclohexane	GC-MS	[75]
Pesticides	2-Phase	Pond water	Toluene	Toluene	GC-MS	[25]
Pesticides	2-Phase	Soil	Toluene	Toluene	GC-MS	[76]
Phenols	3-Phase	Tap water	1-Octanol	8 mM NaOH	CE	[77]
Phenols	2-Phase	Seawater	Toluene	Toluene	GC-MS	[78]
Phenols	3-Phase	Water	1-Octanol	100 mM NaOH	HPLC	[79]
Phenols	Gaseous diffusion	Water	Air	500 mM NaOH	HPLC	[80]
Phenoxyacetic acid	3-Phase	River water	1-Octanol	500 mM NaOH	HPLC	[81]
Phenoxy acid herbicides	3-Phase	Water	1-Octanol	10 mM NaOH	HPLC	[82]
Phthalate esters	2-Phase	Potable water	Toluene	Toluene	GC-MS	[83]
PAH metabolites	2-Phase	Water	1-Octanol	1-Octanol	Fluorescence, CE	[84]
PAHs	2-Phase	Water	1-Octanol	1-octanol	GC-MS	[85]
PAHs	2-Phase	Soil slurry	1-Octane	1-Octane	GC	[86]
PAHs	Headspace	Water	1-Octanol	1-Octanol	GC-MS	[87]
PAHs	2-Phase	Wastewater	Toluene	Toluene	GC-MS	[88]
PAHs	3-Phase	Water	n-Decane	n-Decane	HPLC	[89]
Polybrominated biphenyls	2-Phase	Water	n-Undecane	n-Undecane	GC-MS	[90]
Polychlorinated biphenyls	2-Phase	Plasma	Toluene	Toluene	GC-MS	[91]
Primary amines	2-Phase	River water	Toluene	Toluene	GC-MS	[92]
Salbutamol, terbutaline	3-Phase	Water	Dihexyl	I M NaBr	LC-MS	[48]
			ether + Aliguat 336			
Triazine herbicides	2-Phase	Soil slurry	Toluene	Toluene	GC-MS	[19]
Trihalomethanes	2-Phase	Water	1-Octanol	I-Octanol	GC	[93]
Vinclozolin	2-Phase	Natural water	Toluene	Toluene	GC	[94]
Warfare agents	2-Phase	Water	Chloroform	Chloroform	GC-MS	[95]
Warfare agents	2-Phase	Water	Trichloroethylene	Trichloroethylene	GC-MS	[96]
Food and beverages						
Carbaryl	2-Phase	Red wine	1-Octanol	I-Octanol	GC-MS	[18]
Ochratoxin A	2-Phase	Wine	1-Octanol	1-Octanol	HPLC	[97]
Organochlorine pesticides	2-Phase	Tea	1-Octanol	1-Octanol	GC	[98]
Pesticides	3-Phase	Vegetables	Dihexyl ether + TOPO	100 mM	LC-MS	[99]
				HCl + methanol		
Phenoxy herbicides	3-Phase	Bovine milk	1-Octanol	100 mM NaOH	HPLC	[100]
Peptides						
Peptides	3-Phase	Water	I-Octanol	HCI	HPLC	[101]
Peptides	3-Phase	Water	1-Octanol	100 mM HCl	HPLC	[102]
Miscellaneous						
Octanol-water partition	2-Phase	Water	1-Octanol	1-Octanol	HPLC	[103]