

Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Περιβαλλοντική & Υγειονομική Μηχανική»

Επιβλέπων Καθηγητής: Πασαδάκης Νικόλαος

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Λιούρτα Νικολέτα

Τριμελής Επιτροπή: Πασαδάκης Ν. Καλογεράκης Ν. Γιδαράκος Ε.

Χανιά 2008

Περιεχόμενα

| Περιεχόμενα | 1 |
|---|-----------------|
| Κατάλογος Πινάκων | 3 |
| Κατάλογος Σχημάτων | 5 |
| Περίληψη | 6 |
| 1. Εισαγωγή | 7 |
| 2. Θεωρητικό Μέρος | 8 |
| 2.1 Χημεία Πετρελαϊκών Υδρογονανθράκων | 8 |
| 2.2 Μίγματα πετρελαϊκών καυσίμων | 11 |
| 2.3 Πιθανές πηγές διαρροής πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο περιβάλλον κ | αι |
| τρόποι έκθεσης του ανθρώπου σε αυτούς | 17 |
| 2.4 Μεταφορά πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο περιβάλλον | 19 |
| 2.5 Αλλοίωση (weathering) των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο περιβάλλα | ov. 22 |
| 2.6 Αναγνώριση προέλευσης πετρελαϊκών συστατικών που μολύνουν το περιβάλλον. | |
| 2.7 Μέθοδοι προσδιορισμού των ολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (TPH υδάτινα δείνματα | l) σε 31 |
| 2.7.1 Πορετοιμασία δείνματος ποιν από την ανάλυση | 34 |
| 2.7.2. Αέρια χρωματογραφία (GC) | 36 |
| 2.7.2.1 Παρεμβολές/περιορισμοί αέριας γρωματονραφίας | 40 |
| 2.7.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR) | 43 |
| 2.7.3.1 Παρεμβολές/Περιορισμοί υπέρυθρης φασματοσκοπίας | 44 |
| 2.7.4 Βαρυμετρική μέθοδος (gravimetric method) | 46 |
| 2.7.4.1 Παρεμβολές/ Περιορισμοί των βαρυμετρικών μεθόδων | 47 |
| 2.7.5 Μέθοδος ενζυμικού ανοπροσδιορισμού (immunoassay) | 47 |
| 2.7.5.1 Παρεμβολές/Περιορισμοί στις μεθόδους Immunoassay | 50 |
| 3. Πειραματικό μέρος | 51 |
| 3.1 Προσδιορισμός των συνολικών περιεγόμενων υδρογονανθράκων (TPH) κα | u |
| ΜΤΒΕ σε δείγματα νερού με την τεχνική Υγρής Εκχύλισης με χρήση | |
| τετραχλωράνθρακα και χρήση Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας (εκχύλιση με CCl | 4- |
| FTIR) | 51 |
| 3.1.1 Γενικά για την εκχύλιση υγρού-υγρού | 51 |
| 3.1.2 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα εκχύλισης υγρού-υγρού | 54 |
| 3.1.3 Μεθοδολογία εκχύλισης με χρήση τετραχλωράνθρακα για προσδιορισμό | $\tau \omega v$ |
| ТРН каі МТВЕ | 55 |
| 3.1.4 Αρχές φασματοσκοπίας υπερύθρου | 56 |
| 3.1.5 Ποσοτικός προσδιορισμός των ΤΡΗ και ΜΤΒΕ με χρήση FTIR | 59 |
| 3.1.6 Μέθοδοι που χρησιμοποιούν την υγρή-υγρή εκχύλιση/FTIR για τον προσδιορισμό των TPH | 61 |
| 3.1.7 Καμπύλη Βαθμονόμησης των συστατικών TPH και MTBE με εκχύλιση μ | ıE |
| CCl4/FTIR | 62 |

| $210E_{\text{max}}$ | |
|--|---|
| $3.1.9 E \pi a v a \Lambda \eta \psi \mu o t \eta \tau u \tau \eta \zeta \mu e 0 0 0 0 0 E K \chi 0 \Lambda i 0 \eta \zeta \mu e CC i 4 - F I I K 3.2 \Pi_{000} \sigma \delta_{1000} \sigma \delta_{1$ | Enjojion |
| (BTEX) reg MTBE us the transfer unconstraid the straight of $(BTEX)$ | PME rat |
| (GTEA) kut MTDE με την τεχνική μικροεκχυλισής στερεής φασής (G | n will) kui |
| 3.2.1 Γενικά για τη μικορεκγύλιση στερεής φάσης (SPMF) | |
| 3.2.1 Γενικά για τη μικροεκχολιση στερεης φασης (SI WE) | |
| 3.2.2 Hapapovics noo enpeasoov inv SI ME | |
| 3.2.5 Octopia ing 51 ME [7] | |
| $3.2.5 \Pi_{c}$ coverthugta_ucloverthugta uchéson SPME uc vontre GC | |
| 3.2.5 Incover input in-periover input in period $3.2.5$ Incover input in period $3.2.5$ McHobol ovia uncover input in a second contract (SPME) was seen as | τοοσδιοοισι |
| 5.2.0 Μεουουογία μικροεκχυλισης στερεής φάσης (51 ΜΕ) για τον 7 των RTEX και MTRE | ιροσοιοριομ |
| 3 2 7 Χρωματονραφική ανάλυση γρήση και θεωρία | ••••• |
| 3.2.8 Ωςωρία της αέριας γρωματογραφίας | |
| 3.2.0 Ο εωρία της αερίας χρωματογραφίας | ΓΕΧκαι |
| 3.2.9 20ν0ηκες της αερίας χρωματογραφίας για την ανάλοση των Β1 MTRF | LA KUI |
| 3 2 10 Ποσοτικός ποοσδιοοισμός των ΜΤΒΕ και ΒΤΕΧ με νοήση G | $\overline{}$ |
| 3.2.10 Πουστικός προσοιορισμός των πησε και στελ με χρηση στ 3.2.11 Καμπύλη βαθμονόμησης των συστατικών ΜTRF και BTFX μ | ε τη μέθοδο |
| SPMF-GC | ε τη μεσσσσ |
| 3 ? 12 Ποσοτικοποίηση των συστατικών MTRE και BTEXs άννωστα | ων δεινμάτα |
| (SPMF-GC) | ον οσιγματά |
| 3 2 13 Επαναληψιμότητα της μεθόδου SPME/GC | ••••• |
| 3.3 Π_{00} σ_{00} | -ξυλολίου |
| (BTEX) us the tree personal purge and tran $(P&T)$ key vong decide volume | ιατονοαωία |
| (GC) - $\omega \alpha \sigma \mu \alpha \tau \sigma \mu \tau \sigma (\alpha c) \mu \alpha (\omega c) (MS)$ | iare paqua |
| $3.3.1 \Gamma_{\text{EVIK}\acute{a}}$ via the usedosolovía purge and trap (P&T) | |
| $3.3.2 \Pi_{00}$ βλήματα που σχετίζονται με τις συσκευές purge and trap | |
| 3 3 3 Πλεουεκτήματα-Μειουεκτήματα της μεθόδου Ρ&Τ | 1 |
| $J \cup J \cup J \cup J \cup J \cup J \cup G \cup V G \Lambda \cup I \cup U \cup I \cup G \cup U \cup U$ | |
| 3.3.4 Methodolovía purge and trap (P&T) via tov προσδιορισμό των | V BTEX |
| 3.3.4 Μεθοδολογία purge and trap (P&T) για τον προσδιορισμό των 3.3.5 Αέρια χρωματονραφία/φασματομετρία μάζας (GC/MS) | <i>v BTEX</i> 1 |
| 3.3.4 Μεθοδολογία purge and trap (P&T) για τον προσδιορισμό των 3.3.5 Αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας (GC/MS) 3.3.6 Μέθοδοι ΕΡΑ που εφαρμόζουν την τεχνική P&T | <i>v BTEX</i> 1 |
| 3.3.4 Μεθοδολογία purge and trap (P&T) για τον προσδιορισμό των 3.3.5 Αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας (GC/MS) 3.3.6 Μέθοδοι ΕΡΑ που εφαρμόζουν την τεχνική P&T 3.3.7 Μεθοδολογία GC/MS για τον προσδιορισμό των BTEX. | • BIEX 1 |
| 3.3.5 Πλεονεκτηματα-Μείονεκτηματά της μεσούου Γάει | ν ΒΤΕΧ] |
| 3.3.5 Πλευνεκτηματα-Μείονεκτηματά της μεύουου Γ & Γ | ν ΒΤΕΧ] |
| 3.3.5 Πλευνεκτηματα-Μειονεκτηματά της μεσοσου Γ & Γ 3.3.4 Μεθοδολογία purge and trap (P&T) για τον προσδιορισμό των 3.3.5 Αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας (GC/MS) 3.3.6 Μέθοδοι ΕΡΑ που εφαρμόζουν την τεχνική P&T 3.3.7 Μεθοδολογία GC/MS για τον προσδιορισμό των BTEX. 3.3.8 Πειραματικός σχεδιασμός για τον προσδιορισμό των BTEX με purge and trap και χρήση GC/MS. 3.3.9 Καμπύλη Βαθμονόμησης των BTEXs με τη μέθοδο P&T-GC/M | ν ΒΤΕΧ] 1 1 τη μέθοδο 1 Δ Σ |
| 3.3.5 Πλευνεκτηματα-Μειονεκτηματά της μεσοσου Γατ | ν ΒΤΕΧ] |
| 3.3.5 Πλευνεκτηματα-Μείονεκτηματά της μεύουου Γατ Π | ν ΒΤΕΧ] 1 τη μέθοδο IS1 ον (P&T- |
| 3.3.5 Πλευνεκτηματα-Μειονεκτηματά της μευούου ΓζεΓ | ν ΒΤΕΧ 1 τη μέθοδο 1 1S νν (P&T- 1 |
| 3.3.5 Πλευνεκτηματα-Μειονεκτηματά της μεσοσου Γατ Π | ν ΒΤΕΧ 1 τη μέθοδο 1 S νν (P&T- 1 |
| 3.3.4 Μεθοδολογία purge and trap (P&T) για τον προσδιορισμό των 3.3.5 Αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας (GC/MS) 3.3.6 Μέθοδοι ΕΡΑ που εφαρμόζουν την τεχνική P&T 3.3.7 Μεθοδολογία GC/MS για τον προσδιορισμό των BTEX. 3.3.8 Πειραματικός σχεδιασμός για τον προσδιορισμό των BTEX με purge and trap και χρήση GC/MS. 3.3.9 Καμπύλη Βαθμονόμησης των BTEXs με τη μέθοδο P&T-GC/M 3.3.10 Ποσοτικοποίηση των συστατικών BTEXs άγνωστων δειγμάτα GC/MS) 3.3.11 Επαναληψιμότητα της μεθόδου P&T-GC/MS | y BTEX 1 τη μέθοδο IS1 yv (P&T- 1 1 1 |

Κατάλογος Πινάκων

| | Σελ. |
|--|------|
| Πίνακας 1: Πρόσθετα και μέσα ανάμειξης σε μίγματα πετρελαϊκών καυσίμων | 12 |
| Πίνακας 2: Γενικά γαρακτηριστικά μιγμάτων πετρελαϊκών καυσίμων | 15 |
| Πίνακας 3: Πηγές διαρροής πετρελαίου | 17 |
| Πίνακας 4: Αναλυτικές μέθοδοι της ΕΡΑ για τον προσδιορισμό των | 22 |
| πετρελαϊκών υδρογονανθράκων | 33 |
| Πίνακας 5: Οδηγίες της ΕΡΑ για τη συντήρηση δειγμάτων | 35 |
| Πίνακας 6: Οδηγός επιλογής διαλύτη για τη διεργασία εκχύλισης | 53 |
| Πίνακας 7: Τυπικές συχνότητες υπέρυθρης απορρόφησης | 57 |
| Πίνακας 8: Αποτελέσματα πρότυπων δειγμάτων για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης των ΤΡΗ (εκχύλιση με CCl4/FTIR) | 65 |
| Πίνακας 9: Αποτελέσματα πρότυπων δειγμάτων για την κατασκευή της | 66 |
| | |
| $rac{10}{10}$ Equation $rac{10}{10}$ $rac{1$ | 67 |
| Πίνακας 11. Συνκεντρώσεις ΤΡΗ και ΜΤΒΕ άννωστων δεινιμάτων | |
| (ervi) (rvi) (rvi) (rvi) | 67 |
| Πίνακας 12: Αποδεκτές τιμές της RSD % συναοτήσει της συνκέντοωσης | |
| του δείνματος που αναλύεται (εκνύλιση με CCL/FTIR) | 69 |
| Πίνακας 13: Επαναληπτικές μετοήσεις δεινμάτων (εκγύλιση με CCl ₄ /FTIR) | 69 |
| Πίνακας 14: Τιμές RSD % για τα επαναληπτικά δείγματα (εκγύλιση με | 70 |
| CCl ₄ /FTIR) | /0 |
| Πίνακας 15: Στάδια των τεχνικών προετοιμασίας δειγμάτων | 73 |
| Πίνακας 16: Χρήσεις, ιδιότητες και εφαρμογές των ινών που | 75 |
| χρησιμοποιουνται στην SPME | |
| Πινακας Γ/: Πολικοτητα υγρων στατικών φασεών συναρτησει της | 82 |
| πολικοτητας των ενωσεων | |
| του συστατικού MTBE (SPME/GC) | 86 |
| Πίνακας 19: Συγκεντρώσεις και εμβαδά των χρωματογραφικών κορυφών των συστατικών BTEXs (SPME-GC) | 86 |
| Πίνακας 20: Εξισώσεις ποσοτικοποίησης των BTEXs και όρια εφαρμογής | 88 |
| tous (SPME-GC) | 00 |
| Πίνακας 21:Εμβαδά των συστατικών των άγνωστων δειγμάτων (SPME-GC) | 89 |
| Πίνακας 22: Συγκεντρώσεις των συστατικών των άγνωστων δειγμάτων (SPME-GC) | 90 |
| Πίνακας 23: Εμβαδά των επαναληπτικών δειγμάτων (SPME/GC) | 91 |
| Πίνακας 24: Συγκεντρώσεις των επαναληπτικών δειγμάτων (SPME/GC) | 91 |
| Πίνακας 25: Τιμές RSD% των συστατικών για κάθε επαναληπτικό δείγμα (SPME/GC) | 91 |
| Πίνακας 26: Αποδεκτές τιμές RSD% των συστατικών για κάθε | 92 |
| επαναληπτικο δειγμα (SPME/GC) | 00 |
| Πινακας 2 /: Συστασεις και χαρακτηριστικα των κοινων τυπων παγιδων | 99 |
| Πινακας 28: Συνισταμένες συνθηκές λειτουργιας για την παγιδα J (BTEXTRAP TM) | 102 |
| Πίνακας 29: Τιμές μεταβαλλόμενων παραμέτρων στα πειράματα (P&T-GC/MS) | 110 |

| Πίνακας 30: Εμβαδά των αποκρίσεων των ΒΤΕΧ κατά τη διεξαγωγή των | 111 |
|---|-----|
| πειραμάτων (P&T-GC/MS) | 111 |
| Πίνακας 31: Συγκεντρώσεις και εμβαδά των κορυφών των συστατικών | 112 |
| DIEAS (ΓαΙ-Ου/ΝΙΟ) Πίνακας 32: Εξισώσεις ποποτικοποίησης των ΡΤΕΥς και όρια εφαρμονής | |
| τους (P&T-GC/MS) | 113 |
| Πίνακας 33: Εμβαδά των συστατικών BTEXs των άγνωστων δειγμάτων (P&T-GC/MS) | 113 |
| Πίνακας 34: Συγκεντρώσεις των συστατικών BTEXs των άγνωστων δεινμάτων (P&T-GC/MS) | 114 |
| Πίνακας 35: Εμβαδά των επαναληπτικών δειγμάτων (P&T-GC/MS) | 114 |
| Πίνακας 36: Συγκεντρώσεις των επαναληπτικών δειγμάτων (P&T-GC/MS) | 114 |
| Πίνακας 37: Τιμές RSD% των συστατικών για κάθε επαναληπτικό δείγμα (P&T-GC/MS) | 115 |
| Πίνακας 38: Αποδεκτές τιμές RSD% των συστατικών για κάθε επαναληπτικό δείγμα (P&T-GC/MS) | 115 |
| | |

Κατάλογος Σχημάτων

| | | Σελ. |
|-------|--|------|
| Σχήμα | 1: Δομικές Σχέσεις υδρογονανθράκων | 9 |
| Σχήμα | 2: Τρόποι έκθεσης του ανθρώπου στους πετρελαϊκούς | 10 |
| | υδρογονάνθρακες | 19 |
| Σχήμα | 3: Διαγράμματα μετακίνησης α) ελαφρότερων και β) πυκνότερων | 21 |
| | από το νερό μη αναμειγνυόμενων με το νερό υγρών | 21 |
| Σχήμα | 4:Χρωματογραφήματα βενζίνης που έχουν υποστεί διαφορετικό | 25 |
| | βαθμό αεριοποίησης | 25 |
| Σχήμα | 5: Χρωματογράφημα ενός αναλλοίωτου πετρελαίου και ενός που | 27 |
| | έχει υποστεί βιοδιάσπαση | 27 |
| Σχήμα | 6: Βιοδιάσπαση του MTBE | 29 |
| Σχήμα | 7: Εύρος του σημείου βρασμού συναρτήσει του αριθμού ατόμων | 22 |
| | άνθρακα των προϊόντων πετρελαίου. | 32 |
| Σχήμα | 8: Ποσοτικοποίηση υδρογονανθράκων με ολοκλήρωση γραμμής | 40 |
| | βάσης και ολοκλήρωση κάθε κορυφής | 42 |
| Σχήμα | 9: Φάσμα υπερύθρου για πετρελαϊκές και μη-πετρελαϊκές πηγές | 45 |
| Σχήμα | 10: Καμπύλη απόκρισης της μεθόδου immunoassay | 49 |
| Σχήμα | 11: Βήματα τυπικής τεχνικής ELISA | 49 |
| Σχήμα | 12: Φάσμα απορροφήσης του diesel ενώ το φάσμα απορροφήσεως | 62 |
| | του ΜΤΒΕ ήταν το ακόλουθο | 05 |
| Σχήμα | 13: Φάσμα απορρόφησης του ΜΤΒΕ | 64 |
| Σχήμα | 14: Καμπύλη βαθμονόμησης ΤΡΗ (εκχύλιση με CCl ₄ /FTIR) | 65 |
| Σχήμα | 15: Καμπύλη βαθμονόμησης ΜΤΒΕ (εκχύλιση με CCl4/FTIR) | 66 |
| Σχήμα | 16: Φάσματα απορρόφησης επαναληπτικού δείγματος 20 | 70 |
| Σχήμα | 17: Φάσματα απορρόφησης επαναληπτικού δείγματος 21 | 71 |
| Σχήμα | 18: Φάσματα απορρόφησης επαναληπτικού δείγματος 22 | 71 |
| Σχήμα | 19: Φάσματα απορρόφησης επαναληπτικού δείγματος 23 | 72 |
| Σχήμα | 20: Φάσματα απορρόφησης επαναληπτικού δείγματος 24 | 72 |
| Σχήμα | 21: Σύριγγα που περιέχει την ίνα και αυτόματος δειγματολήπτης | 74 |
| Σχήμα | 22: Αέριος Χρωματογράφος Perkin Elmer 8700 | 83 |
| Σχήμα | 23: Χρωματογράφημα των ΜΤΒΕ-ΒΤΕΧ με τη μέθοδο SPME/GC | 84 |
| Σχήμα | 24: Καμπύλη Βαθμονόμησης του συστατικού ΜΤΒΕ (SPME/GC) | 87 |
| Σχήμα | 25: Καμπύλες Βαθμονόμησης των BTEXs (SPME/GC) | 87 |
| Σχήμα | 26: Χρωματογραφήματα δειγμάτων 21_1, 21_2, 21_3 (SPME-GC) | 92 |
| Σχήμα | 27: Χρωματογραφήματα δειγμάτων 20, 20_1 (SPME-GC) | 93 |
| Σχήμα | 28: Χρωματογραφήματα δειγμάτων 22, 22_1 (SPME-GC) | 93 |
| Σχήμα | 29: Ισορροπία μεταξύ των συστατικών που βρίσκονται στην υγρή | 95 |
| | και αέρια φάση |)) |
| Σχήμα | 30: Συσκευή Purge & Trap 4460A | 102 |
| Σχήμα | 31: Αέριος χρωματογράφος με φασματόμετρο μαζών (GC 8000 series, MD 800, FISONS Instruments) | 107 |
| Σχήμα | 32: Χρωματογράφημα συστατικών BTEXs με τη μέθοδο purge and trap- GC/MS | 109 |
| Σχήμα | 33: Καμπύλες Βαθμονόμησης των συστατικών BTEXs (P&T- GC/MS) | 112 |
| Σχήμα | 34: Χρωματογραφήματα επαναληπτικού δείγματος 6 (P&T-GC/MS) | 116 |
| | | |

Περίληψη

Η παρούσα εργασία έχει στόχο την συγκριτική αξιολόγηση των αναλυτικών μεθοδολογιών που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον ποσοτικό προσδιορισμό των υδρογονανθράκων-ρύπων σε περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος δείγματα. Δεδομένης της πολυπλοκότητας της σύστασης των πετρελαϊκών δειγμάτων η αξιόπιστη ανάλυσή τους είναι συχνά επισφαλής και τα αποτελέσματα εξαρτώνται από την επιλεχθείσα αναλυτική μεθοδολογία.

Συγκεκριμένα στα πλαίσια της μελέτης αναπτύσσονται και διερευνώνται η εφαρμοσιμότητα των παρακάτω αναλυτικών μεθοδολογιών:

- Προσδιορισμός των συνολικών περιεχομένων υδρογονανθράκων (Total Petroleum Hydrocarbons, TPH) και του μεθυλ-τεταρτοταγούς βουτυλαιθέρα (MTBE) με την τεχνική της υγρής εκχύλισης, με χρήση τετραχλωράνθρακα και ανάλυση με FTIR.
- Προσδιορισμός των χαρακτηριστικών συστατικών της βενζίνης (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλ-βενζόλιο, ξυλόλια, BTEX) και του μεθυλ-τεταρτοταγούς βουτυλαιθέρα (MTBE), με χρήση της τεχνικής της μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME) και ανάλυση με GC.
- Προσδιορισμός των χαρακτηριστικών συστατικών της βενζίνης (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλ-βενζόλιο, ξυλόλια, BTEX) με χρήση της τεχνικής «purge and trap» και ανάλυση με GC/MS.

Για κάθε μία από τις παραπάνω τεχνικές κατασκευάζεται καμπύλη βαθμονόμησης σε επιλεγμένη περιοχή συγκεντρώσεων για τον ποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών και στη συνέχεια μελετάται η απόδοσή τους σε διαφορετικά «πραγματικά» περιβαλλοντικά υδατικά δείγματα, καθώς και η επαναληψιμότητα που παρουσιάζουν σ' αυτές τις επιλεχθείσες περιοχές. Στην τεχνική purge and trap επιπλέον διερευνάται η επίδραση συνθηκών στην απόκρισή τους, όπως είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος του σταδίου καθαρισμού, καθώς και η προσθήκη NaCl στο προς ανάλυση δείγμα. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την παρούσα μελέτη και γίνονται προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

1. Εισαγωγή

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες είναι η πιο κοινή πηγή μόλυνσης που αντιμετωπίζουν οι μελετητές του περιβάλλοντος στις μέρες μας. Η φύση της ρύπανσης αυτής είναι ιδιαίτερα μεταβλητή και αυτό γιατί από μόνοι τους οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες είναι μίγματα διαφόρων χημικών συστατικών.

Τα συστατικά του πετρελαίου και των προϊόντων του αριθμούνται σε δεκάδες χιλιάδες. Ποικίλουν σε μοριακό βάρος από το μεθάνιο (16) έως συστατικά πολύ μεγάλου μοριακού βάρους της τάξης των χιλιάδων. Πιο συγκεκριμένα, οι περισσότερο κοινές λειτουργικές κατηγορίες των συστατικών που εμφανίζονται στα προϊόντα του πετρελαίου είναι τα αλκάνια, τα διακλαδισμένα αλκάνια, τα κυκλοαλκάνια [39], οι οξυγονούχες ενώσεις όπως είναι το MTBE (methyl tert-butyl ether) και τα αρωματικά συστατικά όπως είναι τα BTEXs (Benzene, toluene, ethylbenzene, p-xylene, o-xylene)[5].

Πολλά από τα συστατικά αυτά όπως είναι το MTBE και τα BTEXs είναι συστατικά που ρυπαίνουν το νερό και παραμένουν για πολύ καιρό διαλυμένα σε αυτό εξαιτίας της μεγάλης διαλυτότητάς τους στο νερό και του αργού ρυθμού διάσπασής τους. Επίσης, η τοξικότητα των συστατικών αυτών ποικίλει πάρα πολύ. Τα MTBE και BTEXs θεωρούνται πιθανά καρκινογενή για τον ανθρώπινο οργανισμό με περισσότερο επικίνδυνο το βενζόλιο, για το οποίο διεξάγονται έρευνες από διεθνείς οργανισμούς και έχει οριστεί ως μέγιστο επιτρεπόμενο όριο συγκέντρωσής του στο πόσιμο νερό το 1 μg/l [5].

Εξαιτίας, λοιπόν, της μεγάλης επικινδυνότητας που παρουσιάζει η ύπαρξη τέτοιων ουσιών στο νερό, η EPA (Environmental Protection Agency) έχει αναπτύξει διάφορες μεθόδους για τον προσδιορισμό τους (ποιοτικό και ποσοτικό) σε υδατικά δείγματα, ώστε να αποφευχθεί η χρήση του πιθανώς μολυσμένου νερού από τον άνθρωπο.

2. Θεωρητικό Μέρος

2.1 Χημεία Πετρελαϊκών Υδρογονανθράκων

Τα συστατικά του πετρελαίου και των κλασμάτων του μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές ομάδες ενώσεων, τους υδρογονάνθρακες και τις ετερο-ενώσεις. Οι υδρογονάνθρακες περιλαμβάνουν μόνο άνθρακα και υδρογόνο, ενώ οι ετερο-ενώσεις περιλαμβάνουν επιπλέον θείο, άζωτο, οξυγόνο, βανάδιο, νικέλιο ή σίδηρο. Ο γενικός τους τύπος είναι $C_nH_{2n+z}X_aY_bZ_c$ στον οποίο τα X, Y, Z είναι τα ετερο-άτομα, z είναι το έλειμμα (deficiency value) του υδρογόνου, και a, b, c είναι ο αριθμός των ετερο-ατόμων.

Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να υποδιαιρεθούν στους ακόλουθους τύπους ομάδων:

1. Ακυκλικά αλκάνια (παραφίνες), διακλαδισμένα ή ευθεία, με γενικό τύπο C_nH_{2n+2}

2. Κυκλικά αλκάνια (ναφθένια). Αυτά περιλαμβάνουν έναν (μονο-ναφθένια) ή περισσότερους (πολύ-ναφθένια) κορεσμένους δακτύλιους. Μπορούν να έχουν μία ή περισσότερες (διακλαδισμένες) παραφίνες ενωμένες στον δακτύλιο. Οι ναφθενικοί δακτύλιοι περιλαμβάνουν είτε έξι, είτε πέντε άτομα άνθρακα. Ο γενικός τους τύπος είναι : C_nH_{2n} για τα μονοναφθένια, C_nH_{2n-2} για τα δι-ναφθένια κ.τ.λ.

3. Αλκένια (ολεφίνες), διακλαδισμένα, ευθεία ή κυκλικά. Το ακατέργαστο πετρέλαιο και τα προϊόντα που προέρχονται από αυτό μέσω απόσταξης, γενικά δεν περιέχουν ολεφίνες. Αντίθετα τα προϊόντα που λαμβάνονται από διαδικασίες όπως θερμική ή καταλυτική διάσπαση υδρογονανθράκων, μπορεί να περιέχουν μεγάλες ποσότητες ολεφινών. Ο γενικός τους τύπος είναι: C_nH_{2n} για μονο-ολεφίνες, C_nH_{2n-2} για δι-ολεφίνες ή ναφθενικές μονο-ολεφίνες κ.τ.λ.[4]

Αλκύνια με γενικό τύπο C_nH_{2n-2}. Συνήθως δεν υπάρχουν στους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες [18].

5. Αρωματικά (που περιέχουν τουλάχιστον έναν βενζολικό δακτύλιο). Μπορούν να έχουν μία ή περισσότερες παραφίνες ή ναφθένια ενωμένα με το δακτύλιο. Μόρια που περιέχουν έναν βενζολικό δακτύλιο ονομάζονται μονο-αρωματικά, αυτά με δύο αρωματικούς δακτυλίους δι-αρωματικά κ.ο.κ. Ο γενικός τους τύπος είναι: C_nH_{2n-6} για μονο-αρωματικά με αλκυλική υποκατάσταση κ.τ.λ.

Το Σχήμα 1 παρουσιάζει τις δομικές σχέσεις των υδρογονανθράκων.



Σχήμα 1: Δομικές Σχέσεις υδρογονανθράκων [18]

Σε μοριακό επίπεδο, τα αλκάνια, αλκένια, αλκύνια και κυκλοαλκάνια και τα αρωματικά συστατικά διαφέρουν στον τύπο των δεσμών μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα. Τα αρωματικά μόρια έχουν δομή δακτυλίου και είναι επίπεδα και συμμετρικά ως προς τα νέφη των ηλεκτρονίων πάνω και κάτω από το επίπεδο του μορίου. Τα ηλεκτρόνια αυτά συμμετέχουν σε διάφορους δεσμούς και αυτό προσδίδει στο μόριο χημική σταθερότητα. Δεσμοί στους οποίους τα άτομα του άνθρακα μοιράζονται ηλεκτρόνια μόνο με γειτονικούς άνθρακες, χαρακτηρίζονται από αλειφατικές δομές. Τα μόρια είναι ουσιαστικά ελεύθερα να περιστρέφονται γύρω από αυτούς τους δεσμούς και έτσι οι αλειφατικές δομές μπορούν να πάρουν πολλές διαφορετικές διαμορφώσεις.

Ο τύπος του δεσμού στις αρωματικές δομές συμβάλλει στην πολικότητά τους. Τα νέφη των ηλεκτρονίων που περιβάλλουν τα μόρια μπορούν να παραμορφωθούν από το φορτίο γειτονικών μορίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μερικής θετικής και αρνητικής φόρτισης μερών του μορίου. Αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με τις αλειφατικές δομές που δεν έχουν πολικότητα ή είναι ελαφρώς πολωμένες. Ο τύπος δεσμού τους δεν επιτρέπει ανομοιόμορφη κατανομή φόρτισης στην ίδια βαθμίδα. Η πολικότητα των δομών των υδρογονανθράκων με τη σειρά της ρυθμίζει το βαθμό με τον οποίο τα μόρια αντιδρούν μεταξύ τους και με το νερό. Γενικά, όσο αυξάνεται η πολικότητα, τόσο αυξάνεται η διαλυτότητα στο νερό και τα σημεία βρασμού. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι οι αρωματικές ενώσεις είναι περισσότερο διαλυτές στο νερό και λιγότερο πτητικές από τα αλκάνια με αντίστοιχο αριθμό ανθράκων.

Μέσα σε αυτήν την οικογένεια υδρογονανθράκων υπάρχουν ομόλογες σειρές. Κάθε μέλος των σειρών ονομάζεται ομόλογο και διαφέρει από τα γειτονικά μέλη των σειρών από μια επαναλαμβανόμενη μονάδα, όπως π.χ. η ομάδα -CH₂. Μέσα στις ομόλογες σειρές μεταβάλλονται οι φυσικές ιδιότητες των ενώσεων με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα. Για παράδειγμα, υπάρχει μια αύξηση στο σημείο βρασμού περίπου 20 °C για κάθε άτομο άνθρακα που προστίθεται στην αλυσίδα κανονικών αλκανίων. Γενικά, η παραμονή των πετρελαϊκών υδρογονανθρακικών ενώσεων στο περιβάλλον αυξάνεται με την αύξηση του σημείου βρασμού τους.

Ένα άλλο κύριο χαρακτηριστικό των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων είναι ότι έχουν μεγάλο αριθμό ισομερών. Τα ισομερή είναι ενώσεις που έχουν τον ίδιο στοιχειακό τύπο αλλά διαφέρουν στις δομικές διαμορφώσεις. Γενικά, όσο ο αριθμός ανθράκων αυξάνεται, ο αριθμός των πιθανών ισομερών αυξάνεται γρηγορότερα. Ένα αλκάνιο με έξι άτομα άνθρακα έχει πέντε πιθανά ισομερή. Αυξάνοντας τον αριθμό των ανθράκων σε δέκα αυξάνεται ο αριθμός των πιθανών ισομερή. Αυξάνοντας τον αριθμό πολυπλοκότητάς τους. Πετρελαϊκά μίγματα με συστατικά υψηλού σημείου βρασμού έχουν υψηλό μέσο όρο αριθμού ανθράκων, γι'αυτό έχουν μεγάλο αριθμό ισομερών και μεγαλύτερη χημική πολυπλοκότητα σε σχέση με τα προϊόντα πετρελαίου με συστατικά χαμηλού σημείου βρασμού. [18]

Όσον αφορά τις ετερο-ενώσεις, αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με το ετερο-άτομο που υπάρχει στο μόριο.

1. Ενώσεις θείου. Αυτές συνήθως βρίσκονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τις άλλες ετερο-ενώσεις. Η παρουσία τους στα πετρελαϊκά προϊόντα είναι ανεπιθύμητη για διάφορους λόγους. Οι περισσότερες από τις ενώσεις θείου, ειδικά το υδρόθειο και οι μερκαπτάνες, είναι πολύ δύσοσμες. Ακόμη και ελάχιστες ποσότητες θείου μπορούν να έχουν καταστρεπτικά αποτελέσματα στους καταλύτες που χρησιμοποιούνται στις διεργασίες μετατροπής. Αν το προϊόν χρησιμοποιείται ως

καύσιμο, το θείο θα μετατραπεί σε SO₂ και SO₃, τα οποία είναι επιβλαβή για το περιβάλλον. Οι ενώσεις θείου μπορούν να υποδιαιρεθούν σε:

Θειόλες (μερκαπτάνες), με τύπο R-S-H, όπου το R είναι αλκυλικό υποκατάστατο

• Σουλφίδια, με τύπο R-S-R, και δισουλφίδια, R-S-S-R.

• Θειοφαίνια, με τύπο $R-C_4H_3S$, βενζοθειοφαίνια, με τύπο $R-C_8H_5S$, διβενζοθειοφαίνια, με τύπο $R-C_{12}H_7S$ και βενζοναφθοθειοφαίνια, με τύπο $R-C_{16}H_9S'$

2. Ενώσεις αζώτου. Παρόλο που βρίσκονται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από τις ενώσεις θείου, οι βασικές ενώσεις αζώτου είναι γνωστό ότι δηλητηριάζουν τους καταλύτες, όταν αυτοί χρησιμοποιούνται ως δότες-πρωτονίων. Οι ενώσεις αζώτου μπορούν να υποδιαιρεθούν σε:

Βασικές ενώσεις όπως είναι οι πυριδίνες, quinolines, benzoquinolines, azacarbazoles

 Ουδέτερες ή λιγότερο βασικές ενώσεις όπως είναι τα αμίδια, οι ενώσεις τύπου πορφυρίνης, pyrroles, indoles, carbazoles.

3. Ενώσεις οζυγόνου. Υπάρχουν πέντε ομάδες ενώσεων οξυγόνου, μερικές από τις οποίες βρίσκονται στη μορφή των αντίστοιχων οξέων ή αλάτων: ναφθενικά οξέα, φαινόλες, λιπαρά οξέα και φαινυλ-κετόνες.

4. Ενώσεις που περιέχουν μέταλλα. Το βανάδιο, το νικέλιο και ο σίδηρος βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε οργανικά μεταλλικά σύμπλοκα. Τα πιο κοινά είδη συμπλόκων που υπάρχουν είναι οι πορφυρίνες [4].

2.2 Μίγματα πετρελαϊκών καυσίμων

Όλες οι παραπάνω ενώσεις που αναφέρθηκαν περιλαμβάνονται στα μίγματα των πετρελαϊκών καυσίμων. Τα πετρελαϊκά καύσιμα παράγονται μέσω μιας ποικιλίας διεργασιών αποστάξεως, διάσπασης υδρογονανθράκων, καταλυτικής αναμόρφωσης, ισομερείωσης (isomerization), αλκυλίωσης και ανάμειξης [31]. Μετά την επεξεργασία απομάκρυνσης διαλυμένου αερίου, υπολειμμάτων και νερού, το αργό πετρέλαιο αποστάζεται και παράγεται μια ποικιλία κλασμάτων πετρελαίου. Τα κλάσματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας ή να μεταβληθεί η σύσταση των υδρογονανθράκων τους μέσω διάσπασης και/ή αναμόρφωσης. Η διάσπαση είναι μια διεργασία που μετατρέπει τα αλκάνια μακράς αλυσίδας σε μικρότερα αλκάνια, αλκένια και ποσότητα υδρογόνου. Αυτή η διεργασία εξηγεί την εμφάνιση των αλκενίων στα πετρελαϊκά μίγματα, καθώς τα αλκένια δεν βρίσκονται σε αφθονία στο αργό πετρέλαιο.

Η αναμόρφωση είναι μια διεργασία που μετατρέπει τις αλειφατικές ενώσεις σε αρωματικές. Η σύσταση των κλασμάτων απόσταξης μπορεί να μεταβληθεί μέσω επεξεργασίας. Η επεξεργασία αυτή μπορεί να περιέχει απομάκρυνση ή μετατροπή των ανεπιθύμητων συστατικών, ή προσθήκη των επιθυμητών συστατικών. Τα προϊόντα της διεργασίας αναμόρφωσης αναμιγνύονται για να δώσουν μίγματα πετρελαϊκών καυσίμων με απαιτούμενα χαρακτηριστικά, κατάλληλα για επιθυμητή χρήση. Μερικά πρόσθετα και μέσα ανάμειξης που χρησιμοποιούνται σε διάφορα μίγματα πετρελαϊκών καυσίμων παρατίθενται στον Πίνακα 1. Από αυτά μόνο ο μόλυβδος, το βάριο, το MTBE (methyl-ter t-butylether) και το EDB (ethylene dibromide) είναι πιθανό να εντοπιστούν σε περιβαλλοντικά δείγματα.[18]

| Μίγμα πετρελαϊκού καυσίμου | Τύπος | Πρόσθετα/Μέσα ανάμειζης |
|--|-------------------------------|---------------------------------------|
| Βενζίνη (gasoline) Αντι-κροτικά (anti-knock) | | 2,2,4-trimethylpentane |
| | | tetraethyl lead |
| | | tetramethyl lead |
| | | tert-butyl alcohol |
| | | methyl-tert-butylether |
| | Αντι-οξειδωτικά (anti- | ortho-alkylated phenols |
| | oxidants) | p-phenylenediamine |
| | | aminophenols |
| | | 2,6-di-tert-butyl-p-cresol |
| | Ενεργοποιητές μετάλλου | N,N-disalicylidene-1,2-diaminopropane |
| | (metal activators) | |
| | "Καθαριστές μολύβδου" (lead | ethylene dibromide |
| | scavengers) | ethylene dichloride |
| | Αντισκωριακά μέσα (anti-rust | fatty acid amines |
| | agents) | sulfonates |
| | Αντιπαγωτικά μέσα (anti-icing | alcohols |
| | agents) | glycols |
| | | amides |
| | | amines |
| | | organophosphate salts |
| | Λιπαντικά (upper cylinder | cycloalkane distillates |

Πίνακας 1: Πρόσθετα και μέσα ανάμειξης σε μίγματα πετρελαϊκών καυσίμων [18]

| | lubricants) | |
|--------------------|------------------------------|---|
| | Απολυμαντικά (detergents) | aminohydroxy amide |
| | Dyes | alkyl derivatives of azobenzene-4-azo-2- |
| | | naphthol |
| | | benzene-azo-2-naphthol |
| | | p-diethylaminoazobenzene |
| | | 1,4-di-isopropylaminoanthraquinone |
| Πετρέλαιο (diesel) | Βελτιωτικά ανάφλεξης | alkyl nitrates, alkyl nitrites |
| | (ignition improvers) | nitro-, nitroso- compounds, peroxides |
| | Καταλύτες καύσης | Organometallics of Ba. Ca. Mn. Fe |
| | (combustion | Mn. MnO |
| | catalysts)/τροποποιητές | Mg. MgO. MgO. |
| | εναποθέσεων (deposit | |
| | modifiers | |
| | Αντιοξειδωτικά | N,N-dialkylphenylenediamines |
| | | 2,6-dialkyphenols |
| | | 2,4,6-trialkylphenols |
| | Βελτιωτικά ψυχρής ροής (cold | ethylene vinyl acetate copolymers |
| | flow improvers) | ethylene vinyl chloride copolymers |
| | | polyolefins |
| | | chlorinated hydrocarbons |
| | Απενεργοποιητές μετάλλου | N N disalicylidene alkyldiamines |
| | (metal deactivators) | iv, iv-uisancy nucle-arky telanines |
| | Απολυμαντικά | alcohols |
| | | amines |
| | | alkylphenols |
| | | carboxylic acids |
| | | sulfonates |
| | | succinamides |
| Καύσιμο JP-4 | Αντιοξειδωτικά | Alkylphenols |
| | | N,N-di-sec-butyl-p-phenylenediamine |
| | Απενεργοποιητές μετάλλου | N,N-disalicylidene-1,2-propanediamine |
| | | N,N-disalicylidene-1,2-cyclohexanediamine |
| | | N,N-disalicylidene-1,2-ehtanediamine |
| | Αναστολείς παγώματος (icing | carboxylates |
| | inhibitors) | alcohols |
| | | dimethylformamide |
| | | ammonium dinonylnaphthalene |

Βάσει των παραπάνω διεργασιών, τα αποστάγματα ανάλογα με την θερμοκρασία απόσταξης χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

Ελαφρά αποστάγματα (40 °C-200 °C [18]) τα οποία είναι τυπικά προϊόντα με εύρος ανθράκων C₃- C₁₂. Περιλαμβάνουν καύσιμα αεροπορίας, νάφθα και βενζίνη αυτοκινήτων. Τα σήματα σε αέριο χρωματογράφο των «φρέσκων» ελαφρών αποσταγμάτων χαρακτηρίζονται κυρίως από διαλυτούς υδρογονάνθρακες και μια μικρή ποσότητα μη διαλυτών υδρογονανθράκων των ελαφρών αποσταγμάτων. Το πιο κοινό ελαφρύ απόσταγμα, η βενζίνη, έχει μεγάλη ποσότητα σε ΒΤΕΧ και αλκυλιωμένες ενώσεις του βενζολίου. Άλλες ομάδες ενώσεων που βρίσκονται σε αφθονία στη βενζίνη είναι τα αλκάνια με διακλαδισμένη αλυσίδα και οι ολεφινικοί υδρογονάνθρακες με διπλούς δεσμούς [31].

• Τα μέσα αποστάγματα (200 °C-300 °C [18]) είναι προϊόντα με σχετικά μεγάλο εύρος ανθράκων C₆- C₂₆ και περιλαμβάνουν κηροζίνη, καύσιμα αεριωθούμενων και προϊόντα πετρελαίου. Τα καύσιμα αεριωθούμενων είναι όμοια στη γενική σύνθεση, με πολλές από τις διαφορές τους να αποδίδονται στα πρόσθετα που είναι σχεδιασμένα να ελέγχουν μερικές παραμέτρους των καυσίμων, όπως είναι το σημείο πήξης και το σημείο ελάχιστης θερμοκρασίας ροής τους [31].

Τα κλασσικά βαριά καύσιμα (300 °C-600 °C [18]) περιλαμβάνουν τα γνωστά ως Bunker C ή υπολείμματα. Τα βαριά υπολειμματικά καύσιμα χρησιμοποιούνται ευρέως στο πετρέλαιο εμπορικής ναυτιλίας και στην παραγωγή ενέργειας στις βιομηχανίες. Η χημική σύσταση των Bunker C μπορεί να ποικίλει αρκετά και εξαρτάται από την περιοχή από όπου πηγάζει το πετρέλαιο, τα χρόνια παραγωγής και τις διεργασίες κάτω από τις οποίες έχουν παραχθεί. Συγχρόνως, πολλοί τύποι καυσίμων Bunker C παράγονται με την ανάμειξη υπολειμματικού πετρελαίου με καύσιμο πετρέλαιο ή άλλα ελαφρύτερα καύσιμα σε διάφορες αναλογίες, για χρήση στην ναυτιλία ή στην παραγωγή ενέργειας.

Τα λιπαντικά λάδια που είναι προϊόντα τα οποία έχουν ένα ευρύ προφίλ C₁₈ C₄₀ με σχεδόν μηδενική παρουσία αλκανίων.

Όλα τα παραπάνω κλάσματα αποτελούν τα μίγματα των πετρελαϊκών καυσίμων. Ο Πίνακας 2 παραθέτει κάποια γενικά χαρακτηριστικά μερικών μιγμάτων πετρελαϊκών καυσίμων [18].

| Μίγμα | | Εύρος αριθμού | | | |
|--------------|-------------|----------------|---|---|--|
| πετρελαϊκού | Πυκνότητα | ατόμων | Χαρακτηριστικά απόσταξης | Τάξεις ενώσεων | Τελική χρή σ η |
| καυσίμου | | άνθρακα | | | |
| Βενζίνη | ~ 0,73 g/ml | n-C4 έως n-C12 | Ελαφρύ απόσταγμα Εύρος σημείου ζέσης 40-200 °C | Υψηλές συγκεντρώσεις σε BTEXs Μονοαρωματικές ενώσεις και διακλαδισμένα αλκάνια Χαμηλότερες συγκεντρώσεις n-αλκανίων, αλκενίων,κυκλοαλκανίων και ναφθαλενίων Πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις πολυαρωματικών | Μηχανές αυτόματης ανάφλεξης με σπινθήρα |
| Κηροζίνη | ~ 0,80 g/ml | n-C6 έως n-C16 | Μέσο απόσταγμα Εύρος σημείου ζέσης 150-300 °C | Υψηλές συγκεντρώσεις σε κυκλοαλκάνια και n- αλκάνια Χαμηλότερες συγκεντρώσεις μονοαρωματικών και διακλαδισμένων αλκανίων | Καυστήρες κηροζίνης |
| Καύσιμο JP-4 | ~ 0,75 g/ml | n-C5 έως n-C14 | Μέσο απόσταγμα Μίγμα βενζίνης (65%)και πετρελαϊκών αποσταγμάτων (35%) Εύρος σημείου ζέσης 150-275 °C | Υψηλές συγκεντρώσεις σε n-αλκάνια και κυκλοαλκάνια Χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε BTEXs και μονοαρωματικά Πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε PAHs | Μηχανές τουρμπίνες σε αεροπορικά σκάφη |
| Καύσιμο JP-8 | ~ 0,81 g/ml | n-C7 έως n-C18 | Μέσο απόσταγμα Εύρος σημείου ζέσης 150-275 °C | Υψηλές συγκεντρώσεις σε κυκλοακλάνια και n- αλκάνια Χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε μονοαρωματικά και διακλαδισμένα αλκάνια | Μηχανές τουρμπίνες σε αεροπορικά σκάφη |

Πίνακας 2: Γενικά χαρακτηριστικά μιγμάτων πετρελαϊκών καυσίμων [18]

| | | | | Πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε BTEXs και PAHs | |
|---------------|-------------|-----------------|--------------------------------|---|------------------------------|
| Πετρέλαιο | ~ 0,83 g/ml | n-C8 έως n-C21 | Μέσο απόσταγμα | Υψηλές συγκεντρώσεις σε n-αλκάνια | Μηχανές υψηλής ταχύτητας |
| | | | Εύρος σημείου ζέσης 200-325 °C | Χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε διακλαδισμένα | |
| | | | | αλκάνια, κυκλοαλκάνια, μονοαρωματικά, ναφθαλένια | |
| | | | | και PAHs | |
| | | | | Πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε BTEXs | |
| Καύσιμο | ~ 0,90 g/ml | n-C8 έως n-C21 | Μέσο απόσταγμα | Υψηλές συγκεντρώσεις σε n-αλκάνια | Οικιακοί καυστήρες |
| έλαιο Νο 2 | | | Εύρος σημείου ζέσης 200-325 °C | Χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε διακλαδισμένα | Εμποροβιομηχανικοί καυστήρες |
| | | | | αλκάνια, κυκλοαλκάνια, μονοαρωματικά, ναφθαλένια | μέσης χωρητικότητας |
| | | | | και PAHs | |
| | | | | Πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε BTEXs | |
| Λιπαντικά και | | n-C18 έως n-C34 | Βαρύ απόσταγμα | Χαμηλές συγκεντρώσεις σε βάριο | Μηχανές εσωτερικής καύσης |
| λάδια | | | Εύρος σημείου ζέσης 325-600 °C | Υψηλές συγκεντρώσεις σε διακλαδισμένα αλκάνια και | |
| κινητήρων | | | | κυκλοαλκάνια | |
| | | | | Πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε BTEXs και PAHs | |
| Ακατέργαστο | ~ 0,94 g/ml | n-C1 έως n-C34 | Τροφοδοσία | Υψηλές συγκεντρώσεις σε n-αλκάνια διακλαδισμένα | |
| πετρέλαιο | | | | αλκάνια και κυκλοαλκάνια | |
| | | | | Χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε BTEXs, PAHs και | |
| | | | | ναφθαλένια | |
| | | | | Ποικίλες συγκεντρώσεις σε ετεροκυκλικές ενώσεις | |
| | | | | θείου | |

2.3 Πιθανές πηγές διαρροής πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο περιβάλλον και τρόποι έκθεσης του ανθρώπου σε αυτούς.

Ο τύπος του προϊόντος που έχει ελευθερωθεί στο περιβάλλον συνήθως αποκαλύπτει και την πηγή διαρροής του. Για παράδειγμα, αν το πόσιμο νερό ενός πηγαδιού έχει μολυνθεί από βενζίνη, τότε η πηγή θα είναι είτε ένα βενζινάδικο, είτε ένα μαγαζί επισκευής ή εμπορίου αυτοκινήτων, είτε οποιαδήποτε άλλη επιχείρηση που χρησιμοποιεί δεξαμενές βενζίνης. Από την άλλη μεριά, η μόλυνση ενός πηγαδιού από καύσιμο πετρέλαιο δείχνει την πιθανότητα διαρροής ή υπερχείλισης μιας δεξαμενής πετρελαίου θέρμανσης. Στον ακόλουθο Πίνακα 3 παρατίθενται οι πιθανές πηγές διαρροής πετρελαίου.[21]

Πίνακας 3: Πηγές διαρροής πετρελαίου [21]

Βενζινάδικο Γκαράζ μοτοσυκλετών και αυτοκινήτων Εμπορική αντιπροσωπεία αυτοκινήτων Δημοτικά γκαράζ Εγκαταλελειμμένα ή τροποποιημένα βενζινάδικα Εταιρείες ταξί ή ενοικιαζόμενων αυτοκινήτων Καθαριστήρια αυτοκινήτων Βιομηχανικά εργοστάσια συμπεριλαμβανομένων των διυλιστηρίων Σχολεία, Νοσοκομεία και άλλα Ιδρύματα Αεροδρόμια Δίκτυα σωληνώσεων Εγκαταλελειμμένα πηγάδια πετρελαίου Υπόγεια συστήματα απόρριψης και έγχυσης Οικιακό πετρέλαιο θέρμανσης Από τη στιγμή που θα παρουσιαστεί διαρροή πετρελαϊκών καυσίμων στο περιβάλλον υπάρχουν κάποιοι πιθανοί τρόποι έκθεσης του ανθρώπου σε αυτούς, οι οποίοι είναι:

- Εισπνοή του μολυσμένου εσωτερικού και εξωτερικού αέρα
- Κατάποση του μολυσμένου υπόγειου νερού

 Εισπνοή των συστατικών που μολύνουν το υπόγειο νερό και εξατμίζονται και εισέρχονται στον μέσα χώρο ή στον εξωτερικό αέρα

- Κατάποση του μολυσμένου επιφανειακού εδάφους
- Δερματική επαφή με το μολυσμένο έδαφος

 Εισπνοή των συστατικών που μολύνουν την αέρια και σωματιδιακή φάση του επιφανειακού εδάφους

Εισπνοή των συστατικών που μολύνουν το υπόγειο έδαφος και, εξατμίζονται
 και εισέρχονται στον μέσα χώρο ή στον εξωτερικό αέρα

- Τα συστατικά που μολύνουν το υπόγειο έδαφος εισχωρούν στο υπόγειο νερό από όπου προσλαμβάνονται με διαδοχική κατάποση
 - Δερματική έκθεση και κατάποση επιφανειακού νερού και ιζημάτων
- Κατανάλωση μολυσμένου φαγητού που προκύπτει από απορρόφηση των συστατικών που ρυπαίνουν το έδαφος από τα φυτά.[29]

Στο Σχήμα 2 δίνεται ένα παράδειγμα του τρόπου έκθεσης του ανθρώπου στους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες.



Σχήμα 2: Τρόποι έκθεσης του ανθρώπου στους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες [29]

2.4 Μεταφορά πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο περιβάλλον

Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες ανήκουν στα μη αναμίξιμα με το νερό υγρά (non-aqueous phase liquids, NAPLs), τα οποία εμφανίζουν μία χωριστή υγρή φάση στο υδάτινο περιβάλλον. Η σημασία των NAPLs στα υπόγεια νερά οφείλεται στην εμμονή τους κάτω από το έδαφος και την ικανότητα που έχουν να ρυπαίνουν μεγάλους όγκους νερού λόγω της μικρής δυνατότητας απομάκρυνσής τους. Η μετακίνηση των ουσιών αυτών στο έδαφος εξαρτάται από την ποσότητα που ελευθερώνεται στο έδαφος, τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους και τη δομή του εδάφους δια μέσου του οποίου μετακινούνται.

Η ελευθέρωση υγρών αποβλήτων κάτω από την επιφάνεια του εδάφους έχει σαν αποτέλεσμα την κίνησή τους προς τα βαθύτερα στρώματα, προς την υπόγεια στάθμη των ελεύθερων υδροφορέων (Σχήμα 3). Όταν η ποσότητα είναι μικρή δημιουργούνται τοπικά προβλήματα και ο επηρεασμός των υπόγειων νερών γίνεται από τη βαθιά διήθηση του νερού της βροχής. Η έκταση της μετακίνησης στην κατακόρυφη και οριζόντια διεύθυνση εξαρτάται από το πορώδες, τη διαπερατότητα του μέσου και την περιεχόμενη εδαφική υγρασία. Στην περίπτωση των μεγάλων ποσοτήτων, υπάρχει ταχύτερη διείσδυση. Σε ξηρά εδάφη δημιουργούνται δεσμοί μεταξύ των ουσιών και των στερεών του εδάφους, ενώ όταν υπάρχει νερό λόγω των υγροσκοπικών στρωμάτων, οι δεσμοί δεν είναι έντονοι. Η μετακίνηση των ουσιών είναι πιο εύκολη σ' αυτή την περίπτωση.

Η μετακίνηση των NAPLs στα υπόγεια νερά γίνεται προς τη διεύθυνση κίνησης των υπόγειων νερών με την επίδραση των διαδικασιών της μοριακής διάχυσης και της διασποράς. Οι ελαφρότερες από το νερό ουσίες βρίσκονται και μετακινούνται κοντά στην επιφάνεια της κορεσμένης ζώνης, ενώ οι βαρύτερες μετακινούνται κατακόρυφα στην ακόρεστη και κορεσμένη ζώνη (Σχήμα 3α). Λόγω της μεγάλης πυκνότητας οι ουσίες αυτές βυθίζονται στον πυθμένα της κορεσμένης ζώνης και εγκαθίστανται πάνω από το αδιαπέραστο υπόστρωμα (Σχήμα 3β). Οι αδιάλυτες στο νερό ουσίες δεν αναμιγνύονται και παραμένουν ως ιδιαίτερη φάση.

Οι ουσίες αυτές εξαερώνονται όταν βρίσκονται υπό υψηλή πίεση. Οι ρύποι στην αέρια φάση μετακινούνται με τη ροή στην ακόρεστη ζώνη, ενώ στις ζώνες μικρότερης διαπερατότητας η μεταφορά γίνεται με διάχυση [34].



Σχήμα 3: Διαγράμματα μετακίνησης α) ελαφρότερων και β) πυκνότερων από το νερό μη αναμειγνυόμενων με το νερό υγρών [34]

2.5 Αλλοίωση (weathering) των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο περιβάλλον.

Όταν τα προϊόντα του πετρελαίου ελευθερώνονται στο περιβάλλον λαμβάνουν χώρα κάποιες αλλαγές στην σύνθεσή τους. Συλλογικά, αυτές οι αλλαγές αναφέρονται ως αλλοίωση (weathering). Οι κύριες διεργασίες αλλοίωσης είναι η διάλυση στο νερό, η εξάτμιση και η βιοδιάσπαση (μικροβιακή διάσπαση)[18]. Άλλες διεργασίες μπορεί να είναι η διασπορά, η γαλακτωματοποίηση νερού-πετρελαίου, η φωτοοξείδωση (στην περίπτωση των κηλίδων στην επιφάνεια του εδάφους ή του νερού), η προσρόφηση σε ύλη με αιωρούμενα ξεχωριστά σωματίδια, και η συσσωμάτωση πετρελαίου-ορυκτών [31].

Εξάτμιση: Κατά τη διάρκεια μικρής περιόδου μετά τη διαρροή (ώρες ή μέρες), η εξάτμιση είναι η πιο σημαντική και κυρίαρχη διεργασία αλλοίωσης, κυρίως για τα ελαφρά προϊόντα πετρελαίου. Κατά τις πρώτες μέρες η απομάκρυνσή τους μπορεί να φτάσει μέχρι 70% και το 40% του όγκου των ελαφρών ακατέργαστων πρώτων υλών και των προϊόντων πετρελαίου.

Διάλυση: Η ποσότητα των υδρογονανθράκων που διαλύεται στην υδάτινη φάση από μια πετρελαιοκηλίδα εξαρτάται από τη μοριακή δομή και την πολικότητα ενός δοσμένου συστατικού πετρελαίου και τη σχετική διαλυτότητα του συστατικού αυτού στο νερό, έναντι της διαλυτότητάς του στην πετρελαϊκή φάση. Γενικά, 1) οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι περισσότερο διαλυτοί από τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, 2) οι διαλυτότητες αυξάνουν, καθώς ο βαθμός αλκυλίωσης του αλκυλιωμένου βενζολίου ή των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) μειώνεται, 3) όσο μικρότερο είναι το μοριακό βάρος των υδρογονανθράκων, τόσο πιο διαλυτοί είναι αυτοί από τους υδρογονάνθρακες υψηλότερου μοριακού βάρους. Έτσι, μπορεί να γίνει κατανοητό γιατί τα BTEX και οι ελαφρύτερες ενώσεις του αλκυλ. βενζολίου και μερικές μικρότερες πολυαρωματικές ενώσεις, όπως είναι το ναφθαλένιο, είναι επιρρεπείς στη διάλυση ή στο «ξέπλυμα νερού (water-washing)».

Βιοδιάσπαση: Η βιοδιάσπαση των υδρογονανθράκων από φυσικούς πληθυσμούς μικροοργανισμών αντιπροσωπεύει έναν από τους κύριους μηχανισμούς μέσω των οποίων το πετρέλαιο και άλλα υδρογονανθρακικά συστατικά που ρυπαίνουν εξαλείφονται από το περιβάλλον. Η βιοδιάσπαση του πετρελαίου και άλλων υδρογονανθράκων στο περιβάλλον είναι μια πολύπλοκη διεργασία, της οποίας οι ποιοτικές και ποσοτικές εκτιμήσεις εξαρτώνται από τον τύπο, τη φύση και την ποσότητα των υδρογονανθράκων που είναι παρόντες, τις περιβαλλοντικές και

εποχικές συνθήκες (θερμοκρασία, οξυγόνο, θρεπτικά συστατικά, δραστικότητα νερού, αλμυρότητα, και pH), και τη σύσταση της αυτόχθονης μικροβιακής κοινότητας. Οι υδρογονάνθρακες διαφέρουν στο κατά πόσο είναι επιρρεπείς στην μικροβιακή επίθεση. Γενικά, η διάσπαση των υδρογονανθράκων κατατάσσεται στην ακόλουθη σειρά μειωμένης ευαισθησίας στη βιοδιάσπαση: n-αλκάνια> διακλαδισμένα αλκάνια> μικρού μοριακού βάρους αρωματικές ενώσεις> υψηλού μοριακού βάρους αρωματικές ενώσεις και κυκλοαλκάνια.

Φωτοοζείδωση: Η φωτοοξείδωση είναι άλλος ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας που συμβάλλει στο μετασχηματισμό του ακατέργαστου πετρελαίου ή των προϊόντων του που ελευθερώνονται στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η φωτοχημική διάσπαση παράγει μία πληθώρα οξειδωμένων ενώσεων, οι οποίες είναι πολύ διαλυτές στο νερό.

Συσσωμάτωση: Η διεργασία συσσωμάτωσης πετρελαίου-ορυκτών θεωρείται ως ένας μηχανισμός που επηρεάζει το ρυθμό του φυσικού καθαρισμού των υπολειμμάτων πετρελαίου από τις ακτογραμμές. Τα συσσωματώματα πετρελαίουορυκτών (OMA, oil-mineral aggregates) παράγονται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υπολειμμάτων πετρελαίου, ανόργανων σωματιδίων (ορυκτών) και θαλάσσιου νερού. Ο σχηματισμός των OMA είναι μια σημαντική διεργασία η οποία διευκολύνει τη φυσική απομάκρυνση πετρελαίου από παραλιακά ιζήματα. Ο σχηματισμός των OMA ενισχύεται από φυσικές διεργασίες όπως είναι τα κύμματα, η παλίρροια και τα ρεύματα. Επίσης, πρόσφατα σημειώθηκε ότι η βιοδιάσπαση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων μπορεί επίσης να ενισχυθεί από το σχηματισμό συσσωματωμάτων πετρελαίου-ορυκτών [31].

Κάθε μια από τις διεργασίες αλλοίωσης επιδρά διαφορετικά στις οικογένειες υδρογονανθράκων. Για παράδειγμα, όπως προαναφέρθηκε, οι αρωματικές ενώσεις τείνουν να είναι περισσότερο διαλυτές στο νερό από ότι οι αλειφατικές, ενώ οι αλειφατικές τείνουν να είναι περισσότερο πτητικές. Έτσι, όταν ένα μείγμα καυσίμων ελευθερώνεται στο περιβάλλον, τα κύρια συστατικά που μολύνουν το νερό είναι οι αρωματικές ενώσεις, ενώ οι αλειφατικές είναι αυτά που μολύνουν τον αέρα. Η διαλυτότητα και η πτητικότητα όλων των ενώσεων γενικά μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους. Επίσης, οι περισσότερο διαλυτές στο νερό και περισσότερο πτητικές ενώσεις εξαφανίζονται γρηγορότερα από το μολυσμένο έδαφος. Αυτές οι ενώσεις έχουν το χαμηλότερο μοριακό βάρος. Έτσι υπάρχει μια γενική μετατόπιση προς ενώσεις μεγαλύτερου μοριακού βάρους στα υπολείμματα. Οι ρυθμοί αλλοίωσης μέσω διάλυσης στο νερό ή εξάτμισης των μεμονωμένων πετρελαϊκών ενώσεων επιβραδύνονται λόγω του ότι τα καύσιμα είναι μίγματα. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα του καθαρού βενζολίου στο νερό είναι περίπου 1800 mg/l. Η συγκέντρωση ισορροπίας του βενζολίου στο νερό, σε επαφή με βενζίνη που περιέχει 1% βενζόλιο θα είναι περίπου 20 mg/l. Η διαλυτότητα και η πτητικότητα των μεμονωμένων ενώσεων στα μίγματα πετρελαϊκών υδρογονανθράκων είναι ανάλογες με τη διαλυτότητα ή την πτητικότητα της ένωσης στην ακέραιή της κατάσταση και της συγκέντρωσής της στο μίγμα. Η διαλυτότητα και η πτητικότητα μιας ένωσης γενικά μειώνονται όταν η ένωση βρίσκεται σε ένα μίγμα.

Οι επιδράσεις της διήθησης και απομάκρυνσης των βενζολίου, τολουολίου, αιθυλ-βενζολίου και ξυλολίων (BTEXs) από τη βενζίνη στο έδαφος έχει αποτιμηθεί μέσω εργαστηριακών ερευνών. Το βενζόλιο είναι το πιο διαλυτό μέλος αυτής της ομόλογης σειράς, ενώ το αιθυλ-βενζόλιο και τα ξυλόλια είναι λιγότερο διαλυτά στο νερό. Το βενζόλιο απομακρύνεται σχετικά γρήγορα από το κορεσμένο με βενζίνη έδαφος, ενώ το αιθυλ-βενζόλιο και τα ξυλόλια τείνουν να αυξάνουν σε συγκέντρωση. Οι ρυθμοί διήθησης των ενώσεων είναι ευθέως ανάλογοι με τις διαλυτότητές τους στο νερό όταν βρίσκονται στην ακέραιή τους μορφή. Το βενζόλιο είναι δέκα φορές περισσότερο διαλυτό από το αιθυλ-βενζόλιο και τα ξυλόλια, και έτσι διηθείται δέκα φορές γρηγορότερα [18].

Επίσης, υπάρχουν διεργασίες, όπως είναι οι διεργασίες διάχυσης, που εισάγουν τους υδρογονάνθρακες στην υγρή φάση μέσω της διάλυσης και της φυσικής μεταφοράς (entrainment). Οι αρωματικές ενώσεις και ειδικά τα BTEXs τείνουν να είναι το περισσότερο διαλυτό κλάσμα του πετρελαίου. Έτσι, το μολυσμένο από πετρέλαιο υπόγειο νερό θα είναι εμπλουτισμένο με αρωματικές ενώσεις όσον αφορά τα συστατικά του πετρελαίου. Επίσης, είναι δυνατόν να μεταφερθούν στο νερό σχετικά αδιάλυτοι υδρογονάνθρακες μέσω προσρόφησης σε αιωρούμενα σωματίδια kaolinate στο νερό ή ως μια συσσώρευση σταγόνων πετρελαίου (μικρογαλακτώματα).

Όλα τα προϊόντα έχουν πολύ διακριτά αποτυπώματα (fingerprints) σε αέριο χρωματογράφο (GC), όσον αφορά τα διαλυτά στο νερό κλάσματα. Υπόγειο νερό που περιέχει προϊόντα που εισήχθησαν με φυσική μεταφορά θα έχει αποτυπώματα στο GC, τα οποία θα είναι συνδυασμός του χρωματογραφήματος του ελεύθερου προϊόντος συν ενισχυμένες ποσότητες διαλυτών αρωματικών ενώσεων.

Αν η αεριοποίηση αντί για την διάλυση είναι η κυρίαρχη διεργασία αλλοίωσης, θα απομακρύνονται πρώτα τα ομόλογα χαμηλότερου μοριακού βάρους μεταξύ των σειρών. Όσο μεγαλύτερη είναι η πτητικότητα μιας ένωσης, τόσο πιο γρήγορα φεύγει από το μίγμα υδρογονανθράκων. Επομένως, τα αλκάνια που είναι περισσότερο πτητικά από τις αρωματικές ενώσεις θα απομακρύνονται εκλεκτικά. Η ακολουθία στην πτητικότητα ανά τάξη ένωσης είναι: αλκένια= αλκάνια > αρωματικές ενώσεις= κυκλοαλκάνια [18].

Έτσι, βάσει των παραπάνω, η αεριοποίηση μπορεί να είναι η κύρια διεργασία αλλοίωσης για τη βενζίνη, που περιέχει από 20% μέχρι 99% ισχυρά πτητικών συστατικών (κάτω από 9 άτομα άνθρακα). Το Σχήμα 4 δείχνει τέσσερα χρωματογραφήματα βενζίνης τα οποία έχουν υποστεί διαφορετικό βαθμό αεριοποίησης. Τα χρωματογραφήματα (GC/FID) αυτά δείχνουν μια δραματική αλλαγή στη σύσταση από το μη αλλοιωμένο δείγμα (0% αεριοποίηση) μέχρι το πολύ αλλοιωμένο δείγμα (98% αεριοποίηση). Σε κάθε χρωματογράφημα, η απόκριση μεταξύ 0-2 λεπτά είναι του διαλύτη. Τα περισσότερο πτητικά συστατικά της βενζίνης αποκρίνονται μεταξύ 2 και 7 λεπτών, και τα ίχνη που απομένουν δείχνουν την απομάκρυνση αυτών των συστατικών καθώς η βενζίνη αεριοποιείται [3].



0% αεριοποιημένη βενζίνη



86% αεριοποιημένη βενζίνη



Σχήμα 4:Χρωματογραφήματα βενζίνης που έχουν υποστεί διαφορετικό βαθμό αεριοποίησης [3]

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η αεριοποίηση και η διάλυση λαμβάνουν χώρα μαζί, μπορεί κανείς να προβλέψει τη συγκέντρωση των μιγμάτων των καυσίμων αφού ελευθερωθούν στο περιβάλλον. Εκεί όπου η αεριοποίηση είναι η κυρίαρχη διεργασία, η απώλεια αλκανίων μικρότερου μοριακού βάρους θα είναι η πιο σημαντική αλλαγή στο προϊόν. Σε περιπτώσεις όπου η διάλυση είναι η κυρίαρχη διεργασία αλλοίωσης (π.χ. υπάρχει επαφή με νερό και η αεριοποίηση περιορίζεται λόγω του ότι οι πόροι του εδάφους είναι γεμάτοι με νερό) οι αρωματικές ενώσεις θα μειώνονται με το βενζόλιο να απομακρύνεται γρηγορότερα.

Η τρίτη διεργασία η οποία είναι σχεδόν πάντα λειτουργική όταν ελευθερώνονται πετρελαϊκά μίγματα στο περιβάλλον είναι η βιοδιάσπαση, όπως προαναφέρθηκε. Έχει ευρέως αποδειχθεί ότι στο έδαφος και τα ιζήματα υπάρχουν βακτήρια και άλλοι οργανισμοί οι οποίοι είναι ικανοί να βιοδιασπάσουν τους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες. Η βιοδιάσπαση εμφανίζεται και παρουσία και απουσία οξυγόνου Γενικά, η βιοδιάσπαση είναι περισσότερο γρήγορη κάτω από αερόβιες [18]. συνθήκες. Η ακολουθία στους ρυθμούς βιοδιάσπασης βάση της δομής είναι: 1) nαλκάνια, ειδικά στην περιοχή C_{10} μέχρι C_{25} βιοδιασπώνται άμεσα, 2) ισοαλκάνια τα οποία αλλοιώνονται πιο αργά, 3) αλκένια, που αλλοιώνονται πιο αργά από τα αλκάνια, 4) BTEXs, τα οποία μεταβολίζονται όταν βρίσκονται σε συγκεντρώσεις που δεν είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς, 5) PAHs, που αλλοιώνονται περισσότερο αργά από τα μονοαρωματικά και 6) βιοδιάσπαση κυκλοαλκανίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους η οποία μπορεί να είναι πολύ αργή. Αυτή η ακολουθία είναι υπεύθυνη για την μείωση των περισσότερο βιοδιασπάσιμων συστατικών και τη συσσώρευση των περισσότερο σταθερών σε υπολείμματα.

Έχει αποδειχθεί ότι η βιοδιάσπαση επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη σύνθεση ενός καύσιμου πετρελαίου όταν χυθεί στο έδαφος. Στα αρχικά στάδια της βιοδιάσπασης, τα n-αλκάνια βιοδιασπώνται εκλεκτικά. Με την πάροδο του χρόνου όμως (εβδομάδες ή μήνες) βιοδιασπώνται ολοκληρωτικά. Τα συστατικά που είναι περισσότερο αναγνωρίσιμα στο υπολειμματικό μίγμα πετρελαϊκού καυσίμου σε αυτό το σημείο είναι τα ισοπρενοϊδή (isoprenoids), που περιλαμβάνουν το πριστάνιο (pristane) C₁₉ και το φυτάνιο (phytane) C₂₀. Αυτές οι ενώσεις είναι αλκάνια με διακλαδισμένες δομές. Αυτή η διακλαδισμένη δομή μειώνει σημαντικά το ρυθμό με τον οποίο εμφανίζεται η βιοδιάσπαση. Τελικά, και αυτές οι ενώσεις βιοδιασπώνται αφήνοντας πίσω τους ένα πολύπλοκο υπόλειμμα [18].

Το Σχήμα 5 παρουσιάζει ένα χρωματογράφημα GC/FID ενός φρέσκου πετρελαίου και ενός δεύτερου αλλοιωμένου. Το αναλλοίωτο πετρέλαιο εμφανίζει ένα διακριτό μοτίβο n-αλκανίων. Το αλλοιωμένο πετρέλαιο είναι απαλλαγμένο από n-αλκάνια, αλλά εμφανίζει ένα χαρακτηριστικό μοτίβο διακλαδισμένων αλκανίων. Τα σήματα των δύο διακλαδισμένων αλκανίων, πριστανίου και φυτανίου μερικές φορές συγκρίνονται με τα σήματα των γειτονικών τους C_{17} και C_{18} παραφινών, αντίστοιχα, ώστε να αποτιμηθεί η διεργασία της βιοδιάσπασης [3].



Πετρέλαιο που έχει υποστεί βιοδιάσπαση





Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί και το οξυγονούχο καύσιμο MTBE (methyl tertyl-butyl ether) το οποίο είναι μία οργανική ένωση που περιέχει οξυγόνο,

όπως είναι η αλκοόλη ή ο αιθέρας και που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο ή ως συμπληρωματικό καυσίμου. Το MTBE αρχικά προστέθηκε ως ενισχυτικό οκτανίων αντικαθιστώντας τον τετρα-αιθυλικό μόλυβδο στα μέσα του 1980. Αργότερα χρησιμοποιήθηκε σαν οξυγονούχο καύσιμο ώστε να μειώσει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και πτητικών οργανικών ενώσεων κατά την καύση της βενζίνης σε αυτοκίνητα και να βελτιώσει την αντοχή της βενζίνης στην υγρασία [15].

Το MTBE έχει γίνει μία από τις πιο ευρέως διαδεδομένες ενώσεις που μολύνουν ως αποτέλεσμα διαρροών των υπόγειων αποθηκευτικών δεξαμενών και συνήθως συνυπάρχει με τα BTEX [49]. Το MTBE είναι περίπου 25 φορές πιο διαλυτό στο νερό από το βενζόλιο [15], εμφανίζει χαμηλή προσροφητικότητα σε στερεά που υπάρχουν στο νερό [53] και δεν επιβραδύνεται από το έδαφος καθώς κινείται στο υπόγειο νερό. Γι' αυτό το MTBE συχνά ανιχνεύεται στο μπροστινό τμήμα ενός πλουμίου υπόγειου νερού απουσία των BTEX. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το MTBE να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας ποσοτικός δείκτης του μήκους του πλουμίου. Τα πλούμια του MTBE είναι συνήθως μεγαλύτερα από αυτά των BTEX [15].

Σύμφωνα με ορισμένες μελέτες το MTBE εμφανίζει μικρή ή καθόλου βιοδιάσπαση κάτω από αναερόβιες συνθήκες ή αργής απολίθωσης (mineralization) υπό συνθήκες αφαίρεσης αζώτου (περίπου 20% σε 80 μέρες). Αντίθετα το MTBE μπορεί να διασπαστεί γρήγορα όταν παραχθεί οξυγόνο και οι συνθήκες γίνουν αερόβιες [53]. Και τότε όμως αντιστέκεται στη βιοδιάσπαση συγκριτικά με τις ενώσεις BTEX [15, 53]. Έχει επίσης σημειωθεί ότι η παρουσία των BTEX εμποδίζει τη βιοδιάσπαση του MTBE [49]. Ένα πιθανό σενάριο βιοδιάσπασης του MTBE παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.



Σχήμα 6: Βιοδιάσπαση του ΜΤΒΕ [15]

2.6 Αναγνώριση προέλευσης πετρελαϊκών συστατικών που μολύνουν το περιβάλλον

Κατά τη διαρροή πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο περιβάλλον σχηματίζονται κηλίδες. Αυτές προκαλούν εκτεταμένη καταστροφή στη θαλάσσια και χερσαία ζωή, στην ανθρώπινη υγεία και τις φυσικές πηγές [31, 32]. Η αναγνώριση της προέλευσης των συστατικών που έχουν ελευθερωθεί στο περιβάλλον και το μολύνουν, ο χρόνος διαρροής τους και η κατανομή τους κάτω από την επιφάνεια της γης είναι θέματα που παρουσιάζουν ενδιαφέρον ώστε να γίνει αποτίμηση της περιβαλλοντικής καταστροφής που προκαλούν.

Το αποτύπωμα των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (fingerprinting) ή η αναγνώριση ενός μοτίβου επιτρέπουν την αναγνώριση ξεχωριστών τύπων καυσίμων (π.χ. πετρέλαιο, βενζίνη, κηροζίνη, κ.τ.λ.). Αν για μια κηλίδα υπάρχουν επαρκείς διαθέσιμες πληροφορίες όσον αφορά τη διαρροή, αυτή η τεχνική μπορεί συχνά να διακρίνει αν η χημική διαρροή ήταν ένα απλό γεγονός, μία σειρά γεγονότων ή μια διαρκής διαρροή ενός απλού ή πολλών προϊόντων. Αυτός ο προσδιορισμός επιτυγχάνεται μέσω της αναγνώρισης ενός μοτίβου (pattern) ή του ταιριάσματος (matching) σημάτων αέριου χρωματογραφήματος. Ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση αναγνώρισης ενός μοτίβου είναι:

 Ελαφρά πετρελαϊκά προϊόντα (BTEX και βαρύτερα αρωματικά, αλκυλιωμένες παραφίνες)

 Καύσιμα και αποστάγματα πετρελαίου (κανονικά αλκάνια και ισοπρενοϊδείς παραφίνες)

• Βιοδείκτες όπως είναι: sesquiterpanes (C₁₅), diterpanes (C₂₀), triterpanes (C₃₀), steranes (C₃₀), hopanoid.

Αργό πετρέλαιο και βαριά καύσιμα (υποκατεστημένοι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες και θειοφαίνια) [32, 15]

Οι κύριες μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση των πετρελαϊκών συστατικών που μολύνουν το περιβάλλον είναι οι GC-FID και GC-MS. Πραγματοποιείται ανάλυση ενός δείγματος που λαμβάνεται από μια κηλίδα και ενός που λαμβάνεται από μια πιθανή πηγή της μόλυνσης. Αν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές των αποτυπωμάτων των υδρογονανθράκων σε οποιοδήποτε στάδιο της διεργασίας αναγνώρισης τότε προκύπτει το συμπέρασμα ότι η πηγή αυτή δεν έχει προκαλέσει τη μόλυνση [32].

Η χρήση της χρωματογραφικής αναγνώρισης μοτίβου συχνά τίθεται υπό αμφισβήτηση ως ένα μέσο ανάπτυξης ποιοτικών εκτιμήσεων όσον αφορά την ηλικία του πετρελαϊκού υδρογονάνθρακα ή προσδιορισμού των χρόνων που πέρασαν από τη διαρροή του συστατικού που μολύνει βασιζόμενος στο βαθμό αλλοίωσής του. Πρόσφατες αναφορές δείχνουν ότι υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές στην αλλοίωση οι οποίες είναι χαρακτηριστικές στο υπόγειο περιβάλλον (αερόβια έναντι αναερόβιας μετατροπής) και τη σύσταση εδάφους (υγρή άμμος έναντι υγρού πηλού). Επιπρόσθετα υπάρχουν ανακρίβειες που σχετίζονται με το βαθμό αλλοίωσης των υδρογονανθράκων πριν από την διαρροή τους στο περιβάλλον. Η χρωματογραφική εκτίμηση της ηλικίας μπορεί να είναι χρήσιμη όταν υπάρχουν διαθέσιμα χρωματογραφικά μοτίβα για σύγκριση και όταν αυτά τα χρωματογραφήματα είναι μοτίβα ενός όμοιου προϊόντος το οποίο διέρρευσε στο ίδιο περιβάλλον σε καθορισμένο χρόνο. Μερικοί υποστηρίζουν ότι η αναγνώριση μοτίβου είναι περισσότερο χρήσιμη όταν χρησιμοποιείται σαν συγκριτικό εργαλείο και όχι για την εκτίμηση ηλικίας [15].

2.7 Μέθοδοι προσδιορισμού των ολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (TPH) σε υδάτινα δείγματα.

Ως ολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες συχνά αναφέρονται τα ορυκτέλαια, τα υδρογονανθρακικά έλαια, οι εκχυλίσιμοι υδρογονάνθρακες και τα λίπη και έλαια. Υπάρχουν διαθέσιμες πολλές αναλυτικές τεχνικές οι οποίες μετράνε τις συγκεντρώσεις των ολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (TPH) στο περιβάλλον. Καμία όμως απλή μέθοδος δεν μετράει όλο το εύρος των παραγόμενων από πετρέλαιο υδρογονανθράκων. Επειδή οι τεχνικές ποικίλουν ως προς τον τρόπο που οι υδρογονάνθρακες εκχυλίζονται, καθαρίζονται και ανιχνεύονται κάθε μια από αυτές μετράει ελαφρώς διαφορετικά υποσύνολα των παραγόμενων από πετρέλαιο υδρογονανθράκων που υπάργουν σε ένα δείγμα. Ο προσδιορισμός των ΤΡΗ εξαρτάται από την αναλυτική μέθοδο που χρησιμοποιείται επειδή η μέτρηση των ΤΡΗ είναι η ολική συγκέντρωση των υδρογονανθράκων που εκχυλίζονται και υπολογίζεται βάση μιας συγκεκριμένης μεθόδου. Το ίδιο δείγμα αν αναλυθεί με διαφορετική μέθοδο μπορεί να δώσει διαφορετικές τιμές. Για το λόγο αυτό είναι πολύ σημαντικό να είναι γνωστό ακριβώς πώς έγινε ο προσδιορισμός των ΤΡΗ. Επίσης, η ερμηνεία των αποτελεσμάτων βασίζεται στην κατανόηση των ικανοτήτων και των περιορισμών της επιλεγμένης μεθόδου, έτσι αν επιλεγεί λάθος μέθοδος τα αποτελέσματα που θα προκύψουν θα είναι ανακριβή και παραπλανητικά.

Μία σημαντική δυσκολία στη μέτρηση των ΤΡΗ για διαφορετικούς τύπους προϊόντων είναι το γεγονός ότι το εύρος σημείου βρασμού και αριθμού ατόμων άνθρακα προϊόντων διύλισης πετρελαίου των συνήθως έχει κοινά χαρακτηριστικά/επικαλύπτει (overlap). Επιπρόσθετα, επειδή είναι αδύνατο να αναγνωριστούν όλα τα συστατικά των πετρελαϊκών προϊόντων, αυτά τα συστατικά συχνά περιγράφονται από το εύρος του σημείου βρασμού τους. Επειδή οι αποστάξεις δεν είναι ικανές να παράγουν αυστηρές διακρίσεις στα σημεία τομής, υπάρχει μία επικάλυψη μεταξύ των κλασμάτων απόσταξης. Το εύρος του σημείου βρασμού συσχετίζει τον αριθμό ατόμων άνθρακα και όσο πιο υψηλός είναι αυτός ο αριθμός τόσο πιο υψηλό είναι το σημείο βρασμού. Ωστόσο, και η δομή επηρεάζει το σημείο βρασμού. Οι διακλαδισμένες και οι αρωματικές ενώσεις του ίδιου αριθμού ατόμων άνθρακα διαφέρουν στο σημείο βρασμού τους από τα n-αλκάνια. Το Σχήμα 7 δείχνει τη σχέση μεταξύ του εύρους του σημείου βρασμού και του αριθμού ατόμων άνθρακα για μερικά κοινά προϊόντα πετρελαίου.



Σχήμα 7: Εύρος του σημείου βρασμού συναρτήσει του αριθμού ατόμων άνθρακα των προϊόντων πετρελαίου. [3]

Όλα τα παραπάνω καθώς και το γεγονός ότι η χημική σύνθεση των προϊόντων πετρελαίου είναι πολύπλοκη και μπορεί να αλλάζει με την πάροδο του χρόνου (weathering) είναι πολύ δύσκολο να επιλεγεί η πιο κατάλληλη αναλυτική μέθοδος για τον προσδιορισμό των TPH [3]. Για το λόγο αυτό η EPA έχει αναπτύξει μεθόδους για το σωστό προσδιορισμό των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων ανάλογα με τις ιδιότητές τους και τη μήτρα (matrix) του δείγματος (Πίνακας 4).

| Μήτρα δείγματος | Αναλυτική μέθοδος | Όργανο ανάλυσης |
|--------------------------------|----------------------|-----------------|
| Νερό | | |
| BTEXs, Purgeable αρωματικά | 5030A/ 8020A | GC |
| | 602 | GC |
| Purgeables | 8240B | GC/MS |
| | 8260A | GC/MS |
| | 624 | GC/MS |
| GRO (gasoline range organics) | 8015B | GC/FID |
| DRO (diesel range organics) | 8015B | GC/FID |
| Semivolatile organic compounds | 8270B | GC/MS |
| Oil & Grease (λίπη και έλαια) | 1664 | Βαρυμετρικά |
| Έδαφος | | |
| Purgeables | 5035/5030B/8260B | GC/MS |
| GRO | 8015B | GC/FID |
| DRO | 8015B | GC/FID |
| Semivolatile organic compounds | 8270B | GC/MS |
| Oil & Grease | 9071A | |

Πίνακας 4: Αναλυτικές μέθοδοι της ΕΡΑ για τον προσδιορισμό των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων [42]

2.7.1 Προετοιμασία δείγματος πριν από την ανάλυση

Γενικά πριν από κάθε ανάλυση ενός δείγματος πρέπει να ακολουθηθούν κάποια βήματα ώστε η ανάλυση που θα ακολουθήσει να είναι αξιόπιστη:

Το πρώτο βήμα είναι η δειγματοληψία, όπου θα πρέπει να δοθεί προσοχή ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό του αντικειμένου από όπου λαμβάνεται (π.χ. ποταμός). Για το λόγο αυτό πολλές φορές λαμβάνονται περισσότερα του ενός δείγματα και από διαφορετικό μέρος (π.χ. κοίτη του ποταμού, στο μέσο της ροής κ.τ.λ.).

Το επόμενο βήμα είναι η συντήρηση του δείγματος. Αυτό είναι ένα σημαντικό βήμα γιατί πολλές φορές υπάρχει χρονική καθυστέρηση από τη συλλογή του δείγματος έως τη διεξαγωγή της ανάλυσης. Η συντήρηση του δείγματος βεβαιώνει ότι το δείγμα διατηρεί τα φυσικά και χημικά του χαρακτηριστικά ώστε η ανάλυση πράγματι να αντιπροσωπεύει το αντικείμενο που υπόκειται σε μελέτη [14]. Στον Πίνακα 5 παρατίθενται ορισμένες οδηγίες της EPA (Environmental Protection Agency) όσον αφορά τη συντήρηση του δείγματος [3].

| Αναλυτική παράμετρος | Αναλυτική μέθοδος | Μέσο | Όγκος | Τύπος | Συντηρητικά | Χρόνος συγκράτησης |
|-------------------------|-------------------|--------|--------|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| ΤΡΗ (ολικοί πετρελαϊκοί | EPA 418.1-IR | Νερό | 1 lit | Γυάλινο δοχείο με καπάκι από | Προσθήκη οξέος ώστε | Εκχύλιση μέσα σε 7 ημέρες |
| υδρογονάνθρακες) | Βαρυμετρική | | | Teflon | pH<2, ψύξη στους 4 °C | Ανάλυση μέσα σε 40 ημέρες |
| | GC/FID | Έδαφος | 125 ml | Γυάλινο σκεύος μεγάλου | Ψύξη στους 4 °C | Εκχύλιση μέσα σε 7 ημέρες |
| | | | | στομίου με καπάκι από Teflon | | Ανάλυση μέσα σε 40 ημέρες |
| Πτητικοί πετρελαϊκοί | ποικίλες | Νερό | 40 ml | Γυάλινο φιαλίδιο με καπάκι από | Προσθήκη οξέος ώστε | 14 ημέρες |
| υδρογονάνθρακες (VPH) | | | | Teflon | pH<2, ψύξη στους 4 $^{\rm o}{\rm C}$ | |
| | | Έδαφος | 40 ml | Γυάλινο φιαλίδιο με καπάκι από | Ψύξη στους 4 °C | 14 ημέρες |
| | | | | Teflon | | |
| Εκχυλίσιμοι πετρελαϊκοί | ποικίλες | Νερό | 1 lit | Γυάλινο δοχείο με καπάκι από | Προσθήκη οξέος ώστε | Εκχύλιση μέσα σε 7 ημέρες |
| υδρογονάνθρακες (ΕΡΗ) | | | | Teflon | pH<2, ψύξη στους 4 °C | Ανάλυση μέσα σε 40 ημέρες |
| | | Έδαφος | 60 ml | Γυάλινο σκεύος μεγάλου | Ψύξη στους 4 °C | Εκχύλιση μέσα σε 7 ημέρες |
| | | | | στομίου με καπάκι από Teflon | | Ανάλυση μέσα σε 40 ημέρες |
| BTEXs | EPA 8240/8260 | Νεοό | 40 ml | Γυάλινο φιαλίδιο με καπάκι από | Προσθήκη οξέος ώστε | 14 nuéoec |
| | EPA 8020/8021 | ep e | | Teflon | pH<2, ψύξη στους 4 °C | (h.e.b. e.b. |
| | EPA 624, EPA 602, | Έδαφος | 40 ml | Γυάλινο φιαλίδιο με καπάκι από | Ψύξη στους 4 °C | 14 ημέρες |
| | EPA 524 | | | Teflon | | |
| PAHs | EPA 8270 | Νερό | 1 lit | Γυάλινο δοχείο με καπάκι από | Προσθήκη οξέος ώστε | Εκχύλιση μέσα σε 7 ημέρες |
| | EPA 8310 | | | Teflon | pH<2, ψύξη στους 4 °C | Ανάλυση μέσα σε 40 ημέρες |
| | EPA 8100 | Έδαφος | 60 ml | Γυάλινο σκεύος μεγάλου | Ψύξη στους 4 °C | Εκχύλιση μέσα σε 7 ημέρες |
| | | | | στομίου με καπάκι από Teflon | | Ανάλυση μέσα σε 40 ημέρες |
| | | | | | | |

Πίνακας 5: Οδηγίες της ΕΡΑ για τη συντήρηση δειγμάτων [3]
Επόμενο βήμα είναι η προετοιμασία του δείγματος. Τα περισσότερα δείγματα δεν είναι έτοιμα για άμεση εισαγωγή τους στα αναλυτικά όργανα. Για παράδειγμα, η ανάλυση των TPH σε ένα ίζημα δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί αμέσως, αλλά απαιτείται η εκχύλιση των TPH από τη μήτρα ώστε να μπορέσουν να αναλυθούν. Αφού ολοκληρωθεί και η προετοιμασία του δείγματος λαμβάνει χώρα η ανάλυση αφού επιλεγεί πρώτα η καταλληλότερη μέθοδος [14].

Η μέτρηση των ΤΡΗ διεξάγεται ώστε να προσδιοριστεί η ολική ποσότητα υδρογονανθράκων στο περιβάλλον. Υπάρχει μια πληθώρα αναλυτικών μεθόδων για τη μέτρηση των ΤΡΗ με περισσότερο συχνά χρησιμοποιούμενες τις εξής τέσσερεις: αέρια χρωματογραφία (GC), υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR), βαρυμετρική ανάλυση και ενζυμικός ανοσολογικός προσδιορισμός ή ανοπροσδιορισμός (immunoassay).

Εκτός όμως από τη μέτρηση των TPH, πολλές φορές λαμβάνει χώρα και μέτρηση ξεχωριστών ενώσεων (π.χ. BTEX και PAHs) λόγω του ότι, συνυπάρχουν με τους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες και εξαιτίας της μεγάλης τους επικινδυνότητας για την ανθρώπινη υγεία (έχει αποδειχθεί ότι είναι καρκινογενείς ενώσεις [29]). Κατά την ανάλυση αυτών των ενώσεων προσδιορίζεται η ύπαρξή τους και παρέχεται η συγκέντρωσή τους ώστε να υπολογισθεί ο κίνδυνος της ανθρώπινης υγείας που σχετίζεται με την παρουσία τους [3]. Για το πόσιμο νερό το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο των υδρογονανθράκων που βρίσκονται διαλυμένοι ή σε μορφή γαλακτωμάτων στο νερό έχει οριστεί στα 10 μg/l, για το βενζόλιο 1 μg/l και για τα PAHs 0,10 μg/l. Αντίστοιχα για τα επιφανειακά νερά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για υδροληψία πόσιμου νερού τα όρια είναι για τους υδρογονάνθρακες 0,05 mg/l και για τα PAHs 0,0002 mg/l [35]. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές μέτρησης αυτών των συστατικών είναι η αέρια χρωματογραφία με δεύτερη στήλη επιβεβαίωσης, η αέρια χρωματογραφία με πολλαπλούς εκλεκτικούς ανιχνευτές και η αέρια χρωματογραφία με ανίχνευση φασματομέτρου μάζας (GC/MS) [3].

2.7.2 Αέρια χρωματογραφία (GC)

Στις βασισμένες στην αέρια χρωματογραφία μεθόδους, ως TPH ορίζεται οτιδήποτε μπορεί να εκχυλιστεί μέσω ενός διαλύτη ή ένα αέριο καθαρισμού (purge gas) και να ανιχνευτεί από έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) σε ένα καθορισμένο εύρος ατόμων άνθρακα. Το βασικό πλεονέκτημα των μεθόδων αυτών είναι ότι παρέχουν πληροφορίες όσον αφορά τον τύπο του πετρελαίου στο δείγμα καθώς και τη μέτρηση της ποσότητάς του, εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία και υψηλές

αποδόσεις διαχωρισμού των συστατικών [19, 3]. Τα όρια ανίχνευσης τα οποία εξαρτώνται από τη μέθοδο και τη μήτρα του δείγματος φτάνουν και τα 0,5 mg/L στο νερό [3, 54].

Η αέρια χρωματογραφία είναι μία τεχνική η οποία διαχωρίζει μίγματα. Ένα μίγμα χημικών συστατικών χωρίζεται στα διακεκριμένα συστατικά του καθώς το δείγμα κινείται διαμέσου της στήλης του αέριου χρωματογράφου. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω ενός συνδυασμού παραμέτρων περιλαμβάνοντας το σημείο βρασμού, την πολικότητα, και τις διαφορές συγγένειας μεταξύ των διαφορετικών συστατικών στο δείγμα [3]. Ο χρόνος που χρειάζεται ένα συστατικό για να εξέλθει από τη στήλη και να φτάσει στον ανιχνευτή ονομάζεται χρόνος συγκράτησης (retention time) [36] και μπορεί να αναπαραχθεί. Ο χρόνος συγκράτησης είναι χαρακτηριστικός κάθε συστατικού κάτω από δοθείσες πειραματικές παραμέτρους και καθορισμένη στήλη. Καθώς τα χωρισμένα πλέον συστατικά εξέρχονται από τη στήλη οδηγούνται στον ανιχνευτή όπου και ανιχνεύονται. Το σήμα του ανιχνευτή είναι ανάλογο της παρούσας ποσότητα της ενώσεως.

Οι χρωματογραφικές στήλες συνήθως χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν τα TPH στην τάξη του σημείου βρασμού τους. Οι ενώσεις ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας, ο οποίος αποκρίνεται σχεδόν σε όλες τις ενώσεις οι οποίες καίγονται. Το άθροισμα όλων των αποκρίσεων σε ένα συγκεκριμένο εύρος εξισώνεται με συγκέντρωση υδρογονανθράκων μέσω αναφοράς σε πρότυπα δείγματα γνωστής συγκέντρωσης.

Τρεις τεχνικές κυρίως χρησιμοποιούνται για να εισαχθούν τα δείγματα στη στήλη:

• Συστήματα καθαρισμού και παγίδευσης των συστατικών έξω από το νερό μέσω ενός αερίου που διέρχεται μέσα από το υγρό. Τα συστατικά μέσω του αερίου (purge gas) συγκεντρώνονται μέσα σε μια ενδιάμεση παγίδα η οποία στη συνέχεια θερμαίνεται ώστε να τα εκροφήσει στην αναλυτική στήλη όπου γίνεται ο διαχωρισμός τους. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για ελαφρά πετρελαϊκά προϊόντα όπως είναι η βενζίνη.

 Απευθείας εισαγωγή διαλυμένων ή εκχυλισμένων υδρογονανθράκων οι οποίοι μέσω μιας σύριγγας εγχύονται στον αέριο χρωματογράφο. Αυτή η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κάθε τύπο υδρογονάνθρακα, συνήθως όμως χρησιμοποιείται για αποστάγματα, λιπαντικά και αργό πετρέλαιο.

 Τεχνική της μικροεκχύλισης στερεής φάσης όπου τα συστατικά απορροφώνται σε μια ίνα, αυτή στη συνέχεια εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο και εκεί λαμβάνει χώρα η εκρόφηση των συστατικών για να πραγματοποιηθεί η ανάλυσή τους.

Ένας GC/FID θα ανιχνεύσει κάθε υδρογονάνθρακα ο οποίος εξάγεται από τη στήλη και καίγεται. Το αναλογικό σήμα του ανιχνευτή ονομάζεται χρωματογράφημα. Συνήθως δίνεται ως γραφική παράσταση της απόκρισης του ανιχνευτή ως προς το χρόνο [36]. Οι μέθοδοι GC/FID ορίζουν ένα συγκεκριμένο τμήμα του χρωματογραφήματος (ένα εύρος ατόμων άνθρακα) για ποσοτικοποίηση. Το εύρος των ατόμων άνθρακα προσεγγίζει εκείνο του καυσίμου που ενδιαφέρει (βενζίνη, πετρέλαιο ή βαρύτεροι υδρογονάνθρακες). Οι πτητικές ενώσεις οι οποίες εκλούονται πριν από τον διαλύτη τυπικά δεν υπόκεινται σε μέτρηση.

Οι βασιζόμενες σε αέριο χρωματογράφο μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διάφορα είδη πετρελαϊκών ενώσεων όμως είναι περισσότερο κατάλληλες για την ανίχνευση μη πολικών υδρογονανθράκων με αριθμούς άνθρακα μεταξύ C₆ και C₂₅ ή C₃₆.

Πολλά λιπαντικά έλαια περιέχουν μόρια με πάνω από 40 άτομα άνθρακα. Το αργό πετρέλαιο περιέχει μόρια με 100 άνθρακες ή περισσότερους. Αυτοί οι βαρέοι υδρογονάνθρακες βρίσκονται έξω από το εύρος ανίχνευσης των κοινών TPH μεθόδων βασισμένων σε GC, όμως είναι δυνατή η ανάλυσή τους. Η ακριβής ποσοτικοποίηση βασίζεται στη ρύθμιση του χρωματογράφου ώστε να φτάνει σε όσο το δυνατόν υψηλότερο αριθμό ανθράκων και ακολουθεί η ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων με εύρος ατόμων άνθρακα όμοιο με το δείγμα. Συχνά για τέτοια δείγματα προτιμώνται οι βαρυμετρικές ή οι IR μέθοδοι. Μπορούν ακόμη να χρησιμοποιηθούν ώστε να γίνει έλεγχος των αποτελεσμάτων του GC/FID αν υπάρχει υποψία ότι υπάρχουν βαριοί υδρογονάνθρακες αλλά δεν μπορούν να ανιχνευτούν.

Τα πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης ποικίλουν. Οι περισσότερες μέθοδοι χρησιμοποιούν ως πρότυπο βαθμονόμησης τη βενζίνη για πτητικούς υδρογονάνθρακες και το πετρέλαιο για τα εκχυλίσιμα TPH. Άλλες πάλι μέθοδοι χρησιμοποιούν συνθετικά μίγματα για βαθμονόμηση. Επειδή οι περισσότερες μέθοδοι αναφέρονται σε βενζίνη ή πετρέλαιο, οι μέθοδοι TPH μπορεί να πρέπει να προσαρμοστούν ώστε να μετρήσουν βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Τέτοιες ρυθμίσεις μπορεί να συνεπάγονται τη χρήση ενός περισσότερο δραστικού διαλύτη, ένα ευρύτερο «παράθυρο» (πάνω από C₃₆) και ένα διαφορετικό πρότυπο

βαθμονόμησης που μοιάζει περισσότερο στους βαρύτερους υδρογονάνθρακες [3]. Κατά τον προσδιορισμό των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων με χρήση GC-FID γίνεται η υπόθεση ότι οι αποκρίσεις του FID παραμένουν σταθερές. Έχει αποδειχθεί όμως, ότι κατά τον προσδιορισμό υδρογονανθράκων υψηλού σημείου ζέσης (βαρύτεροι υδρογονάνθρακες) οι αποκρίσεις του FID μεταβάλλονται, γεγονός που κάνει πιο επιτακτική την ανάγκη χρήσης προτύπων βαθμονόμησης με όσο το δυνατόν ομοιότερης σύστασης με τα δείγματα που αναλύονται [48].

Οι βασιζόμενες στο GC μέθοδοι μπορούν να τροποποιηθούν και να συντονισθούν ώστε να είναι κατάλληλες να μετρήσουν συγκεκριμένα πετρελαϊκά προϊόντα ή ομάδες. Παραδείγματα τέτοιων μεθόδων είναι οι GRO (gasoline range organics), DRO (diesel range organics) και TPHV (TPH volatile organic compounds). Αυτές οι μέθοδοι μπορεί να είναι ιδιαίτερα χρήσιμες όταν υπάρχουν πληροφορίες όσον αφορά την πηγή της μόλυνσης, όμως είναι ουσιώδες να γίνει κατανοητό τι μπορεί και τι δεν μπορεί η κάθε μέθοδος να ανιχνεύσει και πώς τα αποτελέσματά της ποσοτικοποιούνται. Για παράδειγμα, τα BTEX είναι ένα υποσύνολο των TPHV. Αν το βενζόλιο, το τολουόλιο, το αιθυλ-βενζόλιο και τα τρία ισομερή ξυλόλια υπάρχουν μέσα σε ένα δείγμα, τότε θα ποσοτικοποιηθούν μαζί με τα άλλα TPHV συστατικά. Η μέτρηση των TPHV τυπικά είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα των μετρήσεων των BTEX. Η βενζίνη δεν θα έπρεπε να ποσοτικοποιηθεί προσθέτοντας τις ποσότητες των TPHV και BTEX.

Η ερμηνεία των δεδομένων TPH από τις βασισμένες σε GC μεθόδους μπορεί να είναι πολύ πολύπλοκη γι' αυτό πρέπει να μελετάται η αναλυτική μέθοδος με προσοχή. Μία ανάλυση πτητικών TPH (GRO) μπορεί να είναι πολύ χρήσιμη για την ποσοτικοποίηση των TPH σε περιοχή όπου έχουμε διαρροή βενζίνης, όμως δεν θα ανιχνεύσει λιπαντικά που πιθανόν να υπάρχουν. Επιπρόσθετα η επιλογή μιας τέτοιας μεθόδου θα είχε ως αποτέλεσμα την ανίχνευση υδρογονανθράκων άλλων πετρελαϊκών προϊόντων πλην της βενζίνης γιατί το εύρος ατόμων άνθρακα των καυσίμων μπορεί να αλληλοεπικαλύπτεται.

Αν ο τύπος της μόλυνσης δεν είναι γνωστός τότε πρέπει να γίνει μια ανάλυση αποτυπώματος και στη συνέχεια το χρωματογράφημα αυτό να συγκριθεί με τα χρωματογραφήματα ουσιών αναφοράς. Αυτό μπορεί να γίνει για ένα μείγμα του οποίου όμως οι ενώσεις υπάρχουν διαθέσιμες ώστε να χρησιμοποιηθούν ως αναφορά. Καθώς όμως το καύσιμο εξατμίζεται και βιοδιασπάται το αποτύπωμά του μπορεί να

αλλάξει τόσο δραματικά ώστε η αναγνώρισή του να είναι εξαιρετικά δύσκολη. Έτσι ένα GC αποτύπωμα δεν αποτελεί πάντα «διαγνωστικό εργαλείο» [3].

2.7.2.1 Παρεμβολές/περιορισμοί αέριας χρωματογραφίας

Οι βασισμένες σε αέρια χρωματογραφία μέθοδοι συνήθως δεν μπορούν να ανιχνεύσουν ποσοτικά ενώσεις κάτω από C₆ γιατί αυτές οι ενώσεις είναι πολύ πτητικές και μπορούν να εμφανιστούν παρεμβολές από το σήμα του διαλύτη. Το 25% της «φρέσκιας» βενζίνης μπορεί να είναι κάτω από C₆. Αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα για την αλλοιωμένη βενζίνη «παλαιά» ή το αλλοιωμένο πετρέλαιο γιατί τα περισσότερα από τα πτητικά συστατικά έχουν εξατμιστεί και δεν υπάρχουν πλέον στο δείγμα.

Αυτές οι μέθοδοι, επίσης, μπορούν να έχουν προβλήματα με την ποσοτικοποίηση πολικών υδρογονανθρακικών συστατικών (μόρια που περιέχουν άζωτο, οξυγόνο και θείο). Μερικά πολικά συστατικά είναι πολύ δραστικά (reactive) ώστε να περάσουν μέσω του αέριου χρωματογράφου και έτσι δεν φτάνουν στον ανιχνευτή για να μετρηθούν.

Επίσης, οι οξυγονωμένες βενζίνες μερικές φορές αναλύονται από μεθόδους βασισμένες σε GC. Η αποδοτικότητα των μεθόδων καθαρισμού (purge) είναι χαμηλότερη για τα οξυγονούχα όπως είναι οι αιθέρες, οι αλκοόλες και το MTBE καθώς και η απόκριση του ανιχνευτή του GC στα οξυγονούχα είναι χαμηλότερη συγκριτικά με τους υδρογονάνθρακες. Έτσι, τα αποτελέσματα TPH τείνουν να είναι ελαφρά χαμηλότερα για τα καύσιμα που περιέχουν αιθέρα συγκρινόμενα με ίσες ποσότητες τυπικής βενζίνης. Η μεθανόλη και η αιθανόλη εκλούονται πριν από τον C₆ οπότε δεν ποσοτικοποιούνται και πιθανόν να μην ανιχνεύονται εξαιτίας της συνέκλουσης με το διαλύτη. Τα αποτελέσματα των TPH για καύσιμα που περιέχουν αυτές τις αλκοόλες θα έχουν επίσης αρνητικό σφάλμα (negative bias).

Οι μέθοδοι αυτοί μπορεί να υπερεκτιμούν τις συγκεντρώσεις των TPH εξαιτίας της ανίχνευσης μη πετρελαϊκών ενώσεων. Οι χλωριωμένες ενώσεις είναι δυνατόν να ανιχνεύονται από τις μεθόδους βασισμένες σε GC και να αναφέρονται ως TPH. Ενώ η βενζίνη με μόλυβδο περιέχει κάποια mg/l 1,2-διχλωροαιθανίου και 1,2διβρωμοαιθανίου σαν μέρος του πρόσθετου μολύβδου, οι αμόλυβδες βενζίνες δεν περιέχουν χλωριωμένες ενώσεις. Επίσης, διαλύτες όπως το τετραχλωροαιθυλένιο και τριχλωροαιθυλένιο μπορεί να προέρχονται από διεργασίες στεγνού καθαρίσματος, απομάκρυνσης γράσου από κάποια εξαρτήματα και κατασκευής ημιαγωγών.

Επιπλέον, τα στάδια καθαρισμού δεν διαχωρίζουν τέλεια τους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες από τη βιογενή ύλη. Έτσι, πολλές φορές εκχυλίζονται φυτικά έλαια και κεριά από εδάφη ανεπτυγμένης βλάστησης τα οποία ποσοτικοποιούνται από τις μεθόδους αυτές. Ένας καθαρισμός με πυριτική πηκτή (silica gel) μπορεί να βοηθήσει ώστε να απομακρυνθούν αυτές οι παρεμβολές καθώς και μερικοί πολικοί υδρογονάνθρακες.

Επειδή το πετρέλαιο σχηματίζεται από πολλά ισομερή, πολλές ενώσεις, κυρίως εκείνες με αριθμό ατόμων άνθρακα πάνω από 8, εκλούονται ταυτόχρονα με τα ισομερή που έχουν κοντινό σημείο βρασμού με αυτές. Αυτές οι μη διαλυτές ενώσεις αναφέρονται ως μη διαλυτό πολύπλοκο μίγμα (unresolved complex mixture, UCM). Η ποσοτικοποίηση του UCM απαιτεί ολοκλήρωση με γραμμή βάσης και όχι σε κάθε κορυφή όπως δείχνει το Σχήμα 8. Η ολοκλήρωση με γραμμή βάσης ποσοτικοποιεί όλους τους υδρογονάνθρακες που υπάρχουν σε ένα δείγμα συμπεριλαμβανομένου και του UCM, ενώ στην ολοκλήρωση κάθε κορυφής ποσοτικοποιούνται μόνο οι διαλυμένοι υδρογονάνθρακες (χωρίς το UCM) [3].





Σχήμα 8: Ποσοτικοποίηση υδρογονανθράκων με ολοκλήρωση γραμμής βάσης και ολοκλήρωση κάθε κορυφής [3]

2.7.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR)

Για τις μεθόδους που βασίζονται στην υπέρυθρη φασματοσκοπία ως TPH καθορίζεται οτιδήποτε είναι εκχυλίσιμο από έναν διαλύτη (π.χ. Freon 113), το οποίο δεν απομακρύνεται από την πυριτική πηκτή και μπορεί να ανιχνευτεί από τις IR σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος [48]. Το κύριο πλεονέκτημα αυτών των μεθόδων είναι ότι είναι απλές, γρήγορες και δεν κοστίζουν. Τα όρια ανίχνευσης για τις κοινές μεθόδους IR, EPA 418.1, είναι περίπου 0,01 mg/l στο νερό. Αυτή η μέθοδος συχνά υστερεί στην ακρίβεια, ειδικά σε ετερογενή εδαφικά δείγματα. Οι βασιζόμενες στην IR μέθοδοι δεν δίνουν πληροφορίες για τον τύπο του καυσίμου που βρίσκεται στο δείγμα, για την παρουσία ή απουσία τοξικών μορίων, ούτε για τον ουσιαστικό κίνδυνο που σχετίζεται με τη μόλυνση.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία μετράει τη δόνηση (τάσεως-stretching και κάμψεως-bending) που εμφανίζεται όταν ένα μόριο απορροφά ενέργεια (θερμότητα) στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Διαφορετικές λειτουργικές ομάδες και είδη δεσμών έχουν διαφορετικές ΙR συχνότητες απορρόφησης και εντάσεις.

Οι βασιζόμενες στην ΙR μέθοδοι μετρούν την απορρόφηση του δεσμού άνθρακαυδρογόνου (C-H). Οι περισσότερες τυπικές μέθοδοι μετρούν την απορρόφηση στη συχνότητα 2930 cm⁻¹ η οποία αντιστοιχεί στη δόνηση τάσεως των αλειφατικών CH₂ ομάδων [3]. Μερικές μέθοδοι χρησιμοποιούν πολλαπλές συχνότητες συμπεριλαμβανομένων των 2960 cm⁻¹ για τις ομάδες CH₃ και 2900-3000 cm⁻¹ για τους αρωματικούς δεσμούς C-H [48].

Τα δείγματα εκχυλίζονται με έναν κατάλληλο διαλύτη (έναν διαλύτη χωρίς δεσμούς C-H). Πολλές φορές χρησιμοποιείται πυριτική πηκτή για την απομάκρυνση των βιογενών πολικών υλών, όμως είναι δυνατόν να απομακρυνθούν ταυτόχρονα και μερικοί πολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες κατά τον καθαρισμό. Η απορρόφηση του εκλούσματος πυριτικής πηκτής υπολογίζεται σε καθορισμένη συχνότητα και συγκρίνεται με την απορρόφηση ενός πρότυπου ή πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης υδρογονανθράκων. Η απορρόφηση του IR είναι μία μέτρηση του αθροίσματος όλων των ενώσεων που συμβάλλουν στο αποτέλεσμα των TPH.

Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος διαλύτης μέχρι σήμερα ήταν το Freon-113 το οποίο όμως έπαψε να παράγεται. Ως εναλλακτικός διαλύτης τώρα χρησιμοποιείται ο τετραχλωράνθρακας ο οποίος όμως είναι υπό περιορισμό γιατί είναι γνωστός ως

καρκινογενής και επιδρά στο στρώμα του όζοντος. Άλλος διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι το τετραχλωροαιθυλένιο (επίσης γνωστός ως perchloroethylene ή PERC). Διαλύτες όπως η μεθανόλη, το χλωριούχο μεθυλένιο και το εξάνιο δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην υπέρυθρη φασματοσκοπία γιατί περιέχουν δεσμούς C-H.

Για όλες τις μεθόδους ΙR για τη μέτρηση των TPH η απορρόφηση του δεσμού C-Η ποσοτικοποιείται μέσω σύγκρισής της με την απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης. Η υπόθεση η οποία γίνεται είναι ότι το πρότυπο διάλυμα έχει αναλογία αλειφατικών/αρωματικών και απόκριση IR όμοια με αυτή του δείγματος. Είναι πολύ σημαντικό επομένως, να χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης όσο το δυνατόν πιο όμοια με τον τύπο μόλυνσης του δείγματος. Η μέθοδος EPA 418.1 ορίζει ως πρότυπο βαθμονόμησης το μίγμα 15:15:10 nεξαδεκάνιο: ισοοκτάνιο: χλωροβενζόλιο (n-hexadecane: isooctane: chlorobenzene).

Στη συχνότητα των 2930 cm⁻¹ η υπέρυθρη φασματοσκοπία μετράει την ενέργεια απορρόφησης των αλειφατικών δεσμών C-H. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν IR μπορούν να μετρήσουν κάθε εκχυλίσιμη ένωση που περιέχει αλκυλικές ομάδες στο μόριο. Κάθε μόριο που περιέχει έστω και ένα δεσμό C-H θα συνεισφέρει στη μέτρηση. Έτσι, μπορούν να μετρηθούν οι παραφίνες ευθείας αλυσίδας, τα κυκλοαλκάνια, οι αρωματικές ενώσεις και τα PAHs εφόσον περιέχουν δεσμούς άνθρακα-υδρογόνου. Ενώσεις όπως το βενζόλιο και το ναφθαλένιο δεν μπορούν να μετρηθούν επαρκώς γιατί δεν περιέχουν αλκυλοομάδες, αλλά αρωματικούς δεσμούς C-H [48].

2.7.3.1 Παρεμβολές/Περιορισμοί υπέρυθρης φασματοσκοπίας

Όμοια με τις μεθόδους που χρησιμοποιούν αέρια χρωματογραφία για τη μέτρηση των TPH, έτσι και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν υπέρυθρη φασματοσκοπία πρέπει πριν την ερμηνεία των αποτελεσμάτων να ακολουθούν συγκεκριμένους περιορισμούς οι οποίοι μπορεί να επηρεάζουν την ποιότητα των δεδομένων. Για παράδειγμα, όλα τα εργαστήρια δεν μετρούν την απορρόφηση των δεσμών C-H ακριβώς με τον ίδιο τρόπο. Σε μερικές μεθόδους η διεξαγωγή της μέτρησης γίνεται ακριβώς στα 2930 cm⁻¹, ενώ σε άλλες γίνεται μέτρηση στη μέγιστη απορρόφηση κοντά στα 2930 cm⁻¹. Αυτή η παραλλαγή μπορεί να προκαλέσει σημαντικές διαφορές στην ποσότητα των TPH στα αποτελέσματα και να οδηγήσει σε σύγχυση όταν συγκριθούν αποτελέσματα ίδιων δειγμάτων που αναλύθηκαν σε διαφορετικά εργαστήρια τα οποία όμως δεν χρησιμοποιούν το ίδιο πρωτόκολλο. Αν μετρηθεί μόνο η απορρόφηση των δεσμών C-Η τότε οι μέθοδοι αυτοί υποτιμούν τις συγκεντρώσεις των TPH στα δείγματα που περιέχουν πετρελαϊκά συστατικά όπως είναι το βενζόλιο και το ναφθαλένιο που δεν περιέχουν αλκυλοομάδες C-H.

Επειδή ένα αποτέλεσμα TPH υπολογίζεται με την υπόθεση ότι τα αρωματικά στο δείγμα βρίσκονται στην ίδια αναλογία όπως και στο πρότυπο βαθμονόμησης, η ακρίβεια βασίζεται στη χρήση πρότυπων βαθμονόμησης όμοιας κατά το δυνατόν σύστασης με το δείγμα. Η χρήση ανόμοιων προτύπων θα δημιουργούσε ένα θετικό σφάλμα (positive bias) στα δείγματα μεγάλης περιεκτικότητας σε αλειφατικές ενώσεις και ένα αρνητικό σε δείγματα με πολλές αρωματικές ενώσεις. Έχουν γίνει αναφορές ότι το πρότυπο βαθμονόμησης της μεθόδου ΕΡΑ 418.1 δίνει υψηλότερα αποτελέσματα για το πετρέλαιο (όπου επικρατούν οι αλειφατικές ενώσεις) από ότι για τη βενζίνη (που περιέχει μέχρι 50% αρωματικές ενώσεις).

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν IR είναι επιρρεπείς σε παρεμβολές (θετική κλίση) από μη πετρελαϊκές πηγές. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9 οι περισσότερες οργανικές ενώσεις περιέχουν κάποιο είδος αλκυλοομάδων που σχετίζεται με αυτές οι οποίες προέρχονται από πετρέλαιο ή όχι.





Σχήμα 9: Φάσμα υπερύθρου για πετρελαϊκές και μη-πετρελαϊκές πηγές [3]

2.7.4 Βαρυμετρική μέθοδος (gravimetric method)

Οι βαρυμετρικές μέθοδοι μετρούν οτιδήποτε είναι εκχυλίσιμο από έναν διαλύτη, δεν απομακρύνεται κατά την εξάτμιση και μπορεί να ζυγιστεί. Μερικές βαρυμετρικές μέθοδοι περιλαμβάνουν ένα στάδιο καθαρισμού για την απομάκρυνση βιογενούς ύλης. Εκείνες οι οποίες περιέχουν το στάδιο αυτό θεωρούνται ως μέθοδοι προσδιορισμού ολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (TPH), ενώ εκείνες που δεν το περιέχουν θεωρούνται ως μέθοδοι προσδιορισμού λιπών και ελαίων (D 4281 [34], EPA 5520 [27]).

Το πλεονέκτημα των βαρυμετρικών μεθόδων είναι ότι είναι απλές, γρήγορες και οικονομικά συμφέρουσες. Τα όρια ανίχνευσής τους είναι περίπου 5-10 mg/l για υδάτινα διαλύματα. Αυτές οι μέθοδοι δεν είναι κατάλληλες για τη μέτρηση ελαφρών υδρογονανθράκων που εξατμίζονται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 70-85 °C, ενώ συνιστώνται για τη μέτρηση των TPH μόνο για δείγματα που περιέχουν υδρογονάνθρακες υψηλού μοριακού βάρους ή για υδάτινα δείγματα όταν ως διαλύτης προτιμάται το εξάνιο [3].

Οι βαρυμετρικές μέθοδοι δεν δίνουν καμία πληροφορία για το είδος του καυσίμου που υπάρχει στο δείγμα, για την παρουσία ή απουσία τοξικών ενώσεων και για τον ουσιαστικό κίνδυνο που σχετίζεται με τη μόλυνση [48].

Τα ΤΡΗ εκχυλίζονται σε έναν κατάλληλο διαλύτη, η βιογενής πολική ύλη απομακρύνεται μερικώς ή εξολοκλήρου με πυριτική πηκτή, ο διαλύτης εξατμίζεται και το υπόλειμμα ζυγίζεται. Αυτή η ποσότητα καλείται TPH ή O&G (oil and grease) και αναφέρεται ως ένα ποσοστό του ολικού εδαφικού δείγματος ξηρού βάρους. Οι μέθοδοι αυτές είναι περισσότερο κατάλληλες για βαριά έλαια γιατί περιλαμβάνουν το στάδιο εξάτμισης.

Οι βαρυμετρικές μέθοδοι που προσδιορίζουν τα λίπη και έλαια όπως είναι η ΕΡΑ SW-846 9071 μετράει οτιδήποτε διαλύεται σε έναν διαλύτη και παραμένει μετά την εξάτμισή του. Αυτές οι ουσίες περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες, φυτικά λίπη, ζωικά λίπη, κεριά, σαπούνια, γράσο και βιογενή ύλη. Οι βαρυμετρικές μέθοδοι που προσδιορίζουν τα TPH όπως η EPA 1664 μετράει οτιδήποτε διαλύεται σε έναν διαλύτη και παραμένει μετά την επεξεργασία με πυριτική πηκτή και την εξάτμιση του διαλύτη. Όλες οι βαρυμετρικές μέθοδοι μετρούν οποιαδήποτε αιωρούμενα στερεά τα οποία δεν έχουν φιλτραριστεί από το διάλυμα, περιλαμβάνοντας και τα προϊόντα

9071 προδιαγράφει τη χρήση βάμβακος ή υαλοβάμβακα ως φίλτρο, ενώ η μέθοδος EPA 1664 προτείνει τη χρήση φίλτρου 0,45 μικρών που απομακρύνει τα αιωρούμενα στερεά [3].

2.7.4.1 Παρεμβολές/ Περιορισμοί των βαρυμετρικών μεθόδων

Επειδή τα αποστάγματα θερμαίνονται για να απομακρύνουν το διαλύτη, αυτές οι μέθοδοι δεν είναι κατάλληλες για τη μέτρηση ελαφρών υδρογονανθράκων (κάτω από C₁₅) που εξατμίζονται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 70-85 °C. Τα πετρελαϊκά καύσιμα όπως η βενζίνη χάνονται μερικώς κατά τη διαδικασία απομάκρυνσης του διαλύτη. Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα του εδάφους που αναφέρονται σε βάση ξηρού-βάρους εμφανίζουν σημαντικές απώλειες ελαφρών υδρογονανθράκων κατά τον προσδιορισμό της υγρασίας όπου η μήτρα (matrix) ξηραίνεται σε περίπου 103-105 °C για αρκετές ώρες σε φούρνο.

Η μέθοδος 1664 χρησιμοποιεί ως διαλύτη το εξάνιο. Το εξάνιο δεν είναι καλός διαλύτης για υψηλού μοριακού βάρους πετρελαϊκές ενώσεις. Θεωρητικά, η μέθοδος 1664 θα έπρεπε να δώσει χαμηλότερα αποτελέσματα από τις TPH μεθόδους που χρησιμοποιούν Freon ή χλωριωμένους διαλύτες για δείγματα μολυσμένα με βαριά έλαια. Πρακτικά, η μέθοδος 1664 δίνει αποτελέσματα που είναι μερικές φορές χαμηλότερα και άλλες φορές υψηλότερα από δείγματα που έχουν εκχυλιστεί με Freon υπονοώντας ότι η αποδοτικότητα της εκχύλισης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και όχι μόνο από το είδος του διαλύτη [3].

2.7.5 Μέθοδος ενζυμικού ανοπροσδιορισμού (immunoassay)

Η τεχνική που χρησιμοποιούν αυτές οι μέθοδοι είναι γνωστή ως ανταγωνιστική ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay) [19]. Συσχετίζει τους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες με την αντίδραση των αντισωμάτων σε συγκεκριμένα πετρελαϊκά συστατικά και συνήθως χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των αρωματικών ενώσεων, των BTEX και των TPH [19, 3]. Η μέθοδος immunoassay χρησιμοποιείται ως μια τεχνική διαχωρισμού γιατί η ακρίβειά της είναι χαμηλότερη από τις τυπικές εργαστηριακές μεθόδους όπως είναι οι GC/FID και IR. Οι μετρήσεις αυτής της μεθόδου μπορούν να παρουσιαστούν ως ένα εύρος τιμών ή ως μια απλή τιμή. Τα τυπικά όρια ανίχνευσης για τον προσδιορισμό των TPH είναι 200-500 μg/l στο νερό [3].

Τα αντισώματα σχηματίζονται από πρωτεΐνες που αναγνωρίζουν και σχηματίζουν δεσμούς με ξένες ουσίες, τα αντιγόνα. Έχουν αναπτυχθεί συνθετικά αντισώματα που

συμπλέκονται με πετρελαϊκά συστατικά. Τα αντισώματα κατά τη διάρκεια ελέγχων ακινητοποιούνται στα τοιχώματα ενός ειδικού κελιού ή μιας διηθητικής μεμβράνης. Τα υδατικά δείγματα εισάγονται απευθείας στο κελί και στη συνέχεια εισάγεται μία γνωστή ποσότητα ενός επισημασμένου αναλύτη (labeled analyte). Ο αναλύτης είναι τυπικά ένα ένζυμο με μία έλξη προς το αντίσωμα.

Οι αναλύτες του δείγματος ανταγωνίζονται με τους επισημασμένους ενζυματικούς αναλύτες για τις θέσεις στα αντισώματα. Η ποσότητα του επισημασμένου αναλύτη που έχει σχηματίσει δεσμούς με τα αντισώματα προσδιορίζεται μέσω των σχετικών συγκεντρώσεων του αναλύτη και του επισημασμένου αναλύτη και είναι αντιστρόφως ανάλογη της συγκέντρωσης του αναλύτη που υπάρχει εξαρχής στο δείγμα. Όταν επέλθει ισορροπία το κελί πλένεται ώστε να απομακρυνθεί τυχόν δείγμα ή επισημασμένο ένζυμο που δεν αντέδρασε. Επίσης προστίθενται αντιδραστήρια που αναπτύσσουν χρώμα όταν αντιδράσουν με το ένζυμο. Σε καθορισμένο χρόνο (συνήθως μία ώρα [19]) στη συνέχεια προστίθεται ένα διάλυμα το οποίο σταματάει την ανάπτυξη του χρώματος και γίνεται μέτρηση της απορρόφησης του φωτός σε καθορισμένο μήκος κύματος με τη γρήση ενός μετρητή δείκτη διάθλασης. Μία τυπική καμπύλη απόκρισης παρατίθεται στο Σχήμα 10. Επειδή το αντιδραστήριο χρώματος αντιδρά με το επισημασμένο ένζυμο, δείγματα με υψηλή οπτική πυκνότητα περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις προσδιοριζόμενων συστατικών. Η συγκέντρωση δηλαδή είναι αντιστρόφως ανάλογη της οπτικής πυκνότητας. Στο ακόλουθο Σχήμα 11 παρατίθενται τα βήματα μιας τυπικής τεχνικής ELISA.



Σχήμα 10: Καμπύλη απόκρισης της μεθόδου immunoassay [19]



Σχήμα 11: Βήματα τυπικής τεχνικής ELISA [19]

Τα αντισώματα που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο immunoassay είναι σχεδιασμένα να σχηματίζουν δεσμούς με επιλεγμένες ενώσεις όπως είναι τα BTEX και τα PAHs. Συνήθως, ο κατασκευαστής τους παρέχει και έναν συντελεστή διόρθωσης ο οποίος πρέπει να χρησιμοποιείται προκειμένου να υπολογιστεί η συγκέντρωση των TPH. Ο συντελεστής αυτός μπορεί να διαφέρει και αυτό εξαρτάται από το είδος του προϊόντος επειδή προσπαθεί να συσχετίσει το σύνολο των TPH με τα μετρούμενα υποκατάστατα [3].

2.7.5.1 Παρεμβολές/Περιορισμοί στις μεθόδους Immunoassay

Οι μετρήσεις με τη μέθοδο immunoassay δεν αναγνωρίζουν συγκεκριμένους τύπους καυσίμων και εμφανίζουν αυξημένη ευαισθησία [19, 3]. Επιπλέον, παρατηρώντας την καμπύλη απόκρισης Σχήμα 10 απορρέει το συμπέρασμα ότι το εύρος της απόκρισης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποσοτικοποίηση είναι περιορισμένο γι' αυτό η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συνήθως για να επιβεβαιώσει την παρουσία ή απουσία ενός συστατικού που μολύνει ούτως ώστε να περιοριστεί η χρήση των ακριβότερων GC-MS μεθόδων ανάλυσης [19].

3. Πειραματικό μέρος

Το αντικείμενο μελέτης της πειραματικής διαδικασίας στην παρούσα εργασία είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός υδρογονανθρακικών ρύπων σε περιβαλλοντικά υδάτινα δείγματα με χρήση των τεχνικών προετοιμασίας δείγματος πριν την ανάλυση, δηλαδή της υγρής εκχύλισης με χρήση τετραχλωράνθρακα, μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME) και purge & trap, και ανάλυσή τους στη συνέχεια με χρήση των οργάνων FTIR, GC, και αέριας χρωματογραφίας- φασματομετρίας μάζας (GC-MS) αντίστοιχα. Επίσης, γίνεται και μία προσπάθεια σύγκρισης των μεθοδολογιών αυτών.

3.1 Προσδιορισμός των συνολικών περιεχόμενων υδρογονανθράκων (TPH) και MTBE σε δείγματα νερού με την τεχνική Υγρής Εκχύλισης με χρήση τετραχλωράνθρακα και χρήση Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας (εκχύλιση με CCl₄-FTIR).

3.1.1 Γενικά για την εκχύλιση υγρού-υγρού

Κατά την εκχύλιση υγρού-υγρού το δείγμα διανέμεται ή διαχωρίζεται μεταξύ δύο μη αναμείξιμων διαλυτών στους οποίους, ο αναλύτης (προσδιοριζόμενο συστατικό) και η μήτρα έχουν διαφορετικές διαλυτότητες. Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη διαθεσιμότητα καθαρών διαλυτών και η χρήση συσκευών χαμηλού κόστους.

Για την περιγραφή της κατανομής ενός αναλύτη μεταξύ δύο αναμείξιμων διαλυτών χρησιμοποιούνται δύο όροι: ο συντελεστής κατανομής (distribution coefficient) και ο λόγος κατανομής (distribution ratio).

Ο συντελεστής κατανομής είναι μία σταθερά ισορροπίας που περιγράφει την κατανομή ενός αναλύτη Α, μεταξύ δύο μη αναμείξιμων διαλυτών, π.χ. μιας υδάτινης και μιας οργανικής φάσης. Για παράδειγμα, η ισορροπία μπορεί να επέλθει μέσω ανακίνησης (ανάδευσης) της υδάτινης φάσης που περιέχει τον αναλύτη Α με την οργανική φάση, π.χ. το εξάνιο. Η ανακίνηση επιτρέπει την πλήρη διασπορά μεταξύ των μη αναμείξιμων διαλυτών, μεγιστοποιώντας έτσι την επαφή μεταξύ των δύο φάσεων και ενισχύοντας με αυτόν τον τρόπο τη μεταφορά μάζας. Έτσι, επιτυγχάνεται αποδοτικός διαχωρισμός. Αυτή η διεργασία μπορεί να γραφεί ως μια εξίσωση:

$$A_{(aq)} \Leftrightarrow A_{(org)}$$
 (1)

όπου: (aq) και (org) είναι η υδάτινη και η οργανική φάση, αντίστοιχα.

Ο λόγος των δραστικοτήτων του Α στους δύο διαλύτες είναι σταθερός και μπορεί να αναπαρασταθεί ως:

$$K_d = (A)_{org} / (A)_{aq} \quad (2)$$

όπου: Kd είναι ο συντελεστής διανομής

Ενώ η αριθμητική τιμή του K_d παρέχει μία χρήσιμη σταθερή τιμή σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, οι συντελεστές δραστικότητας ούτε είναι γνωστοί ούτε μπορούν να μετρηθούν εύκολα. Μια πιο χρήσιμη έκφραση είναι το κλάσμα του αναλύτη που έχει εκχυλιστεί (Ε), που συχνά εκφράζεται ως ποσοστό:

 $E = C_o V_o / (C_o V_o + C_{aa} V_{aa}) \quad (3) \quad \acute{\eta} \quad E = K_d V / (1 + K_d V) \quad (4)$

όπου: C_o και C_{aq} είναι οι συγκεντρώσεις του αναλύτη στην οργανική και την υδάτινη φάση, αντίστοιχα

 V_{o} και V_{aq} είναι οι όγκοι της οργανικής και της υδάτινης φάσης, αντίστοιχα και V είναι ο λόγος V_{o}/V_{aq}

Για εκχύλιση υγρού-υγρού ενός σταδίου, ο K_d πρέπει να είναι μεγάλος, π.χ. 10 για ποσοτική ανάκτηση (>99%) του αναλύτη σε μια από τις φάσεις, π.χ. τον οργανικό διαλύτη. Αυτό είναι συνέπεια του λόγου των φάσεων, V, ο οποίος πρέπει να διατηρείται εντός ενός εύρους τιμών 0,1< V < 10. Τυπικά απαιτούνται δύο ή τρεις επαναλαμβανόμενες εκχυλίσεις με φρέσκο οργανικό διαλύτη για να επιτευχθούν ποσοτικές ανακτήσεις. Η εξίσωση (5) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ποσότητας του αναλύτη που έχει εκχυλιστεί μετά από διαδοχικές πολλαπλές εκχυλίσεις.

$$E = 1 - \left[\frac{1}{(1 + K_d V)} \right]^n \quad (5)$$

όπου: n είναι ο αριθμός των εκχυλίσεων

Για παράδειγμα, αν ο όγκος των δύο φάσεων είναι ίσος (V=1), και K_d =3 για έναν αναλύτη, τότε θα απαιτούνταν τέσσερεις εκχυλίσεις για να επιτευχθεί ανάκτηση >99%.

Η επιλεκτικότητα και η αποδοτικότητα της διεργασίας εκχύλισης επηρεάζεται κυρίως από την επιλογή του διαλύτη. Χρησιμοποιώντας υδάτινη φάση και οργανικό διαλύτη, οι πιο υδροφοβικοί αναλύτες προτιμούν τον οργανικό διαλύτη, ενώ οι υδροφιλικοί την υδάτινη φάση. Ακόμη, ο ρυθμός της εκχύλισης μπορεί να είναι διαφορετικός για τον ίδιο αναλύτη και αυτό να οφείλεται στη φύση της μήτρας του δείγματος. Στον Πίνακα 6 παρατίθεται ένας οδηγός επιλογής διαλύτη για τη διεργασία εκχύλισης.

| Διαλύτες για τη διεργασία εκχύλισης | | | | | | | |
|--|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Freon-113 | Perchloroethylene | AK-225 | S-316 | Hexane | Pentane | Vertrel |
| Συνιστάμενος βαθμός καθαρότητας | 99+% | 99+% ελεύθερο από υδρογονάνθρακες | 99+% | N/A | 95+% | 95+% | MCA |
| Αποδοτικότητα εκχύλισης | 91% | 87% | 88% | 98% | 98% | 98% | 95% |
| Υπέρυθρη μέθοδος | Εκπομπή ακτινοβολίας | Εκπομπή ακτινοβολίας | Εκπομπή ακτινοβολίας | Εκπομπή ακτινοβολίας | ATR/εξάτμιση | ATR/εξάτμιση | ATR/εξάτμιση |
| Σημείο Ζέσης (°C) | 48 | 121 | 54 | 134 | 69 | 36 | 39 |
| Συνιστάμενος χρόνος ξήρανσης (λεπτά) | N/A | N/A | N/A | N/A | 3-5 | 3-5 | 1,5-2,5 |
| % χρησιμοποιούμενη ενέργεια στο δεσμό C-H | 89 | 81 | 28 | 80 | 0 | 0 | 0 |
| Περιλαμβάνει/χάνει τα πτητικά συστατικά | Περιλαμβάνει | Περιλαμβάνει | Περιλαμβάνει | Περιλαμβάνει | Χάνει | Χάνει | Χάνει |
| Προσεγγιστικό κόστος (2 λίτρα) | \$205 | \$85 | \$140 | \$480 | \$45 | \$45 | \$90 |
| Συνιστάμενο μοντέλο | CVH, | CVH, | CVH, | CVH, | HATR-T2, | HATR-T2, | HATR-T2, |
| υπερύθρου | CVH-50 | CVH-50 | CVH-50 | CVH-50 | СН | СН | СН |
| Χρήσιμο εύρος (ppm) | CVH 2-1000 | CVH 2-1000 | CVH 2-1000 | CVH 2-1000 | HATR-T2 4-1000 | HATR-T2 4-1000 | HATR-T2 4-1000 |
| Νερό, λόγος εκχύλισης 10:1 | CVH-50 0,5-500 | CVH-50 0,5-500 | CVH-50 0,5-500 | CVH-50 0,5-500 | CH 40-2000 | CH 40-2000 | CH 40-2000 |
| Εγκεκριμένη μέθοδος | EPA 413.2/418.1 | EPA 413.2/418.1 | EPA 413.2/418.1 | EPA 413.2/418.1 | EPA 1664 | EPA 1664 | EPA 1664 |
| Μέσος χρόνος ανάλυσης (λεπτά) | 10-15 | 10-15 | 10-15 | 10-15 | 10-15 | 10-15 | 10-15 |

Πίνακας 6: Οδηγός επιλογής διαλύτη για τη διεργασία εκχύλισης [43]

Η διεργασία εκχύλισης μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες που περιλαμβάνουν τη ρύθμιση του pH, ώστε να αποφευχθεί ο ιονισμός των οξέων ή των βάσεων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω σχηματισμού ζευγών ιόντων με τους ιονίσιμους αναλύτες, μέσω σχηματισμού υδροφοβικών συμπλόκων με τα μεταλλικά ιόντα, ή προσθέτοντας ουδέτερα άλατα στην υδάτινη φάση για να μειωθεί η διαλυτότητα του αναλύτη σε αυτήν (salting out).

Επίσης, η εκχύλιση υγρού-υγρού εμφανίζει κάποια προβλήματα, σημαντικότερο από τα οποία είναι ο σχηματισμός γαλακτωμάτων, ειδικά σε δείγματα που περιέχουν απορρυπαντικά ή λιπαρές ύλες. Είναι δυνατόν αυτές οι ουσίες να απομακρυνθούν πλήρως ή μερικώς μέσω φυγοκέντρησης, διήθησης διαμέσω φίλτρου, ψύξης και διήθησης, καθώς και με την προσθήκη άλατος ή μικρής ποσότητας ενός διαφορετικού οργανικού διαλύτη.

Ακόμη, όπως και σε κάθε αναλυτική διεργασία έτσι και στην εκχύλιση υγρούυγρού πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στο επίπεδο μόλυνσης. Για το λόγο αυτό θα πρέπει οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται να είναι υψηλής καθαρότητας και τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιούνται να πλένονται με προσοχή. Επίσης, θα πρέπει να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες του αναλύτη ώστε ο τελικός ποσοτικός προσδιορισμός να είναι αξιόπιστος [7]. Η ΕΡΑ έχει αναπτύξει κατάλληλη μέθοδο για την εκχύλιση υγρού-υγρού την 3510 C [23].

3.1.2 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα εκχύλισης υγρού-υγρού

Η τεχνική εκχύλισης υγρού-υγρού εμφανίζει κάποια πλεονεκτήματα τα οποία είναι [11]:

- Είναι σχετικά φθηνή τεχνική
- Είναι σχετικά εύκολη στην εφαρμογή της

Εκτός όμως από τα πλεονεκτήματα εμφανίζει και αρκετά μειονεκτήματα τα σημαντικότερα από τα οποία παρατίθενται στη συνέχεια:

- Απαιτεί εντατικό χειρονακτικό χειρισμό που αποτελεί την κύρια πηγή λαθών
- Για τη διεξαγωγή της χρειάζεται μεγάλος όγκος δειγμάτων (1 lit)
- Συχνά χρησιμοποιεί τοξικούς διαλύτες π.χ. CCl₄ των οποίων η απόθεση είναι εξαιρετικά δύσκολη
- Απαιτεί τη χρήση διαλυτών πολύ μεγάλης καθαρότητας
- Ο διαχωρισμός μεταξύ της οργανικής και της υδάτινης φάσης συχνά περιπλέκεται με το σχηματισμό γαλακτωμάτων.

3.1.3 Μεθοδολογία εκχύλισης με χρήση τετραχλωράνθρακα για προσδιορισμό των ΤΡΗ και ΜΤΒΕ

Η μεθοδολογία που ακολουθείται στη συνέχεια για τη δέσμευση των ΤΡΗ από υδατικά διαλύματα βασίστηκε στη μέθοδο ΕΡΑ 418.1 [25] όμως αντί για τη χρήση του Freon-113 ως διαλύτης χρησιμοποιείται ο τετραχλωράνθρακας CCl₄. Πιο αναλυτικά τα βήματα της διεργασίας εκχύλισης είναι:

- Λαμβάνεται 1 λίτρο του δείγματος που πρόκειται να αναλυθεί. Αν στο δείγμα δεν είχε προστεθεί οξύ τη στιγμή της περισυλλογής, προστίθενται 5 ml διαλύματος HCL στο δοχείο δειγματοληψίας, γίνεται ανάδευση και έλεγχος του pH ώστε να είναι ίσο ή μικρότερο του 2. Αν είναι απαραίτητο προστίθεται επιπλέον οξύ μέχρι να τηρείται η συνθήκη του pH.
- 2. Το δείγμα μεταφέρεται σε εκχυλιστική χοάνη του 1 lt
- 3. Το δοχείο που περιείχε το δείγμα πλένεται με 30 ml τετραχλωράνθρακα (CCl₄ Lichrosolv) και το ξέπλυμα μεταφέρεται στην εκχυλιστική χοάνη για την εκχύλιση. Γίνεται ανάδευση για 2 λεπτά και αφήνονται οι δύο φάσεις (υδατική πάνω- οργανική (τετραχλωράνθρακας κάτω) σε ηρεμία να διαχωριστούν. Περιοδικά ανακουφίζουμε την πρόσθετη πίεση που παράγεται κατά τη διάρκεια της ανάδευσης με το άνοιγμα του πώματος της εκχυλιστικής χοάνης.
- Η φάση του τετραχλωράνθρακα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml αφού διηθηθεί από φίλτρο Whatman No 42.
- 5. Τα βήματα 3,4 και 5 επαναλαμβάνονται δυο φορές ακόμη με 30 ml τετραχλωράνθρακα κάθε φορά. συλλέγοντας όλο το διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη (σύνολο 90 ml εκχυλίσματος στην ογκομετρική φιάλη των 100 ml).
- 6. Με τη χρήση καθαρού τετραχλωράνθρακα πλένεται το άκρο της εκχυλιστικής χοάνης καθώς και το φίλτρο (προσοχή η ποσότητα του τετραχλωράνθρακα που θα χρησιμοποιηθεί για πλύσεις δεν πρέπει να είναι πάνω από 10 ml) και το διήθημα συλλέγεται στην ογκομετρική φιάλη.
- Στην ογκομετρική φιάλη που περιέχει το εκχύλισμα προστίθεται (αν χρειάζεται) επιπλέον ποσότητα τετραχλωράνθρακα ώστε να είναι συνολικά 100 ml.

Ο προσδιορισμός των ΤΡΗ γίνεται στη συνέχεια με χρήση φασματοφωτομέτρου FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer).

3.1.4 Αρχές φασματοσκοπίας υπερύθρου

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα που περιέχει μία ένωση που απορροφά, η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής, λόγω απορρόφησής της από την ένωση. Η ελάττωση της ισχύος (P<Po) εξαρτάται από τη συγκέντρωση της ένωσης αυτής και από την απόσταση που διένυσε η δέσμη μέσα στο διάλυμα. Οι σχέσεις αυτές εκφράζονται με τον νόμο των Lambert-Beer, που συνήθως αναφέρεται ως νόμος του Beer και διατυπώνεται με τη μορφή:

$$A = \log \frac{P}{P_o} = -\log T = \log(\frac{100}{\sqrt[6]{T}}) = abc_{g/L} = \varepsilon bc_{mol/L}$$
(6)

όπου: A = ονομάζεται απορρόφηση (absorbance). Παλαιότερα αναφερόταν και ως οπτική πυκνότητα (optical density, OD) ή απόσβεση (extinction, E). Είναι καθαρός αριθμός γιατί εξαρτάται από το λόγο όμοιων μεγεθών.

 $P_o = η$ ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

P = η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας μετά τη διέλευση από το διάλυμα.

T = διαπερατότητα (transmittance), ίση με P/P_o , που εκφράζεται και ως ποσοστό % (%T) και είναι καθαρός αριθμός.

c = η συγκέντρωση της ένωσης που απορροφά, σε g/L ή mol/L.

a = σταθερή αναλογίας, όταν η c εκφράζεται σε g/L. Ονομάζεται απορροφητικότητα (absorptivity) (ενώ παλαιότερα αναφερόταν ως 'συντελεστής απόσβεσης') και έχει μονάδες cm⁻¹.g⁻¹.L.

b = το μήκος της διαδρομής που διανύθηκε μέσα στο διάλυμα και εκφράζεται συνήθως σε cm. Αναφέρεται και ως πάχος στοιβάδας ή εσωτερικό πάχος κυψελίδας και παλαιότερα συμβολιζόταν με l ή d.

ε = σταθερή αναλογίας, όταν η c εκφράζεται σε mol/L. Ονομάζεται μοριακή απορροφητικότητα (molar absorptivity). Παλαιότερα αναφερόταν και ως 'μοριακός συντελεστής απόσβεσης'. Έχει μονάδες cm⁻¹.mol⁻¹.L ή cm⁻¹.M⁻¹. Συνδέεται με την απορροφητικότητα a με τη σχέση ε = a.MB, όπου MB = μοριακό βάρος ουσίας που απορροφά [50, 37].

Απεικόνιση της Α ή της Τ ως συνάρτηση του μήκους κύματος λ παρέχει το φάσμα απορρόφησης, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διαπίστωση της ύπαρξης χαρακτηριστικών ομάδων, για τη διευκρίνηση της δομής της ουσίας που απορροφά και για την ταυτοποίησή της. Αυτό συμβαίνει γιατί οι διαφορετικοί τύποι δεσμών και οι διαφορετικές λειτουργικές ομάδες απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία διαφορετικών μηκών κύματος όπως φαίνεται στον Πίνακα 7. Τα χαρακτηριστικά ενός φάσματος είναι το λ_{max} και το αντίστοιχο ε_{max} [46].

| Λειτουργικές | Εύρος (cm⁻¹) | Ένταση | Καταχώρηση | Εύρος | Ένταση | Καταχώρηση |
|----------------------------------|--------------------------------|--------|--|---------------------|---------|--|
| ομάδες | | | | (cm ⁻¹) | - | |
| Alkanes | 2850-3000 | str | CH_3 , CH_2 & CH 2 or 3 bands | 1350-1470 | med | CH ₂ & CH ₃ deformation |
| | | | | 1370-1390 | med | CH ₃ deformation |
| | | | | 720-725 | wk | CH ₂ rocking |
| Alkenes | 3020-3100 | med | =C-H & =CH ₂ | 880-995 | str | =C-H & =CH ₂ |
| | | | (usually sharp) | 780-850 | med | (out-of-plane |
| | 1630-1680 | var | C=C (symmetry | (75 700 | | bending) |
| | 1000 2000 | - 4 | reduces intensity) | 675-730 | med | c1s-RCH=CHR |
| | 1900-2000 | str | C=C asymmetric | | | |
| Alkynes | 3300 | str | C-H (usually | 600-700 | str | C-H deformation |
| Aikyiics | 5500 | 50 | sharn) | 000-700 | 50 | C-11 deformation |
| | 2100-2250 | var | $C \equiv C$ (symmetry | | | |
| | | | reduces intensity) | | | |
| Arenes | 3030 | var | C-H (may be | 690-900 | str-med | C-H bending & |
| | | | several bands) | | | ring puckering |
| | 1600 & 1500 | med-wk | C=C (in ring) (2 | | | |
| | | | bands) | | | |
| Alashala P | 2580 2650 | | (3 If conjugated) | 1220 1420 | mad | O II handing (in |
| <u>Alcohols &</u> Phenols | 3380-3030 | vai | U-fi (lice), | 1550-1450 | meu | nlane) |
| <u>i iiciiois</u> | 3200-3550 | str | O-H (H-bonded). | 650-770 | var-wk | O-H bend (out- |
| | | | usually broad | | | of-plane) |
| | 970-1250 | str | C-0 | | | 1 / |
| Amines | 3400-3500 (dil. soln.) | wk | N-H (1°-amines), | 1550-1650 | med-str | NH ₂ scissoring |
| | | | 2 bands | | | (1°-amines) |
| | 3300-3400 (dil. soln.) | wk | N-H (2°-amines) | 660-900 | var | NH ₂ & N-H |
| | 1000-1250 | mea | C-N | | | wagging |
| | | | | | | (sinits on n- |
| Aldehvdes & | 2690-2840(2 bands) | med | C-H (aldehvde C- | | | oonung) |
| Ketones | | | H) | 1350-1360 | str | α-CH ₃ bending |
| | | | | 1400-1450 | str | α -CH ₂ bending |
| | 1720-1740 | str | C=O (saturated aldehyde) | 1100 | med | C-C-C bending |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |

Πίνακας 7: Τυπικές συχνότητες υπέρυθρης απορρόφησης [45]

| | 1710 1720 | | $C = O(c_{a} + c_{b} + c_{b})$ | | | |
|------------------|--------------------|---------|----------------------------------|-----------|-----|-----------------------------|
| | 1/10-1/20 | str | C=O (saturated | | | |
| | | | ketone) | | | |
| | 1690 | str | aryl ketone | | | |
| | 1675 | str | α , β -unsaturation | | | |
| | 1745 | str | cyclopentanone | | | |
| | 1780 | str | cyclobutanone | | | |
| Carboxylic | 2500-3300 (acids) | str | O-H (very broad) | 1395-1440 | med | C-O-H bending |
| Acids & | overlap C-H | | | | | _ |
| Derivatives | 1705-1720 (acids) | str | C=O (H-bonded) | | | |
| | 1210-1320 (acids) | med-str | O-C (sometimes | | | |
| | | | 2-peaks) | | | |
| | 1785-1815 (acyl | str | C=O | | | |
| | halides) | | | | | |
| | 1750 & 1820 | str | C=O (2-bands) | | | |
| | (anhydrides) | | · · · · · | 1590-1650 | med | N-H (1;-amide) |
| | 1040-1100 | str | O-C | | | II band |
| | 1735-1750 (esters) | str | C=O | 1500-1560 | med | N-H (2 _i -amide) |
| | 1000-1300 | str | O-C (2-bands) | | | II band |
| | 1630-1695(amides) | str | C=O (amide I | | | |
| | | | band) | | | |
| Nitriles | 2240-2260 | med | $C \equiv N$ (sharp) | | | |
| | | | | | | |
| Isocyanates,Isot | 2100-2270 | med | -N=C=O,-N=C=S | | | |
| hiocyanates, | | | -N=C=N-, -N ₃ , | | | |
| Diimides, | | | C=C=O | | | |
| Azides & | | | | | | |
| Ketenes | | | | | | |

Τα βασικά στάδια μιας φασματοφωτομετρικής ανάλυσης είναι:

η επιλογή της απορροφούσας ουσίας και η λήψη του φάσματος απορρόφησής
 της (αν δεν είναι ήδη γνωστό),

η επιλογή του καταλληλότερου μήκους κύματος. Προτιμάται το μήκος κύματος στο οποίο απορροφά μόνο η προσδιοριζόμενη ένωση Ε και δεν απορροφούν συνυπάρχουσες ουσίες, διότι τότε η μέθοδος είναι ειδική για την ουσία Ε. Κατά κανόνα αποφεύγεται μήκος κύματος, στο οποίο το αντιδραστήριο απορροφά ισχυρά και επιλέγεται μήκος κύματος λ_{max} στο 'πλατώ' μέγιστης απορρόφησης για να επιτευχθεί μέγιστη ευαισθησία και καλύτερη εφαρμογή του νόμου του Beer

• η κατασκευή της καμπύλης αναφοράς και

η μέτρηση της απορρόφησης του διαλύματος του αγνώστου και ο υπολογισμός της συγκέντρωσής του από την καμπύλη αναφοράς, τα οποία περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

Αν για ένα χημικό σύστημα ισχύει ο νόμος του Beer αρκεί ένα και μόνο πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης c_{π} για την εκτέλεση της ανάλυσης, με σύγκριση της απορρόφησης A_{α} του αγνώστου διαλύματος συγκέντρωσης c_{α} μέσα σε κυψελίδα b cm, προς την απορρόφηση A_{π} , του πρότυπου διαλύματος, μέσα στην ίδια κυψελίδα, οπότε έχουμε

$$A_{a} / A_{\pi} = \varepsilon b c_{a} / \varepsilon b c_{\pi} \quad (7)$$
$$c_{a} = (A_{a} / A_{\pi}) c_{\pi} \quad (8)$$

Στην πράξη κατά κανόνα η συγκέντρωση c_α βρίσκεται από καμπύλη αναφοράς, που λαμβάνεται με σειρά προτύπων διαλυμάτων, για να επιτευχθεί μεγαλύτερη ακρίβεια. Μετρείται η απορρόφηση των προτύπων διαλυμάτων στο μήκος κύματος που επιλέχθηκε και κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς A=f(c) είτε γραφικά, είτε υπολογιστικά (καλύτερα) με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων [50].

3.1.5 Ποσοτικός προσδιορισμός των ΤΡΗ και ΜΤΒΕ με χρήση FTIR

Η διαφορά ενός FTIR με ένα απλό IR είναι ότι το πρώτο αντί να καταγράφει την ποσότητα της απορροφούμενης ενέργειας όταν η συχνότητα του υπέρυθρου φωτός μεταβάλλεται (μονοχρωμάτορας), το υπέρυθρο φως οδηγείται στο δείγμα μέσω ενός ιντερφερόμετρου (interferometer). Αφού το φως περάσει το δείγμα το μετρούμενο σήμα δίνει το ιντερφερογράφημα. Στη συνέχεια εκτελώντας ένα μετασχηματισμό Fourier σε αυτό το σήμα προκύπτει ένα φασματογράφημα όμοιο με τα τυπικά της υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

Τα FTIR φασματοφωτόμετρα είναι φθηνότερα από τα τυπικά φασματοφωτόμετρα επειδή η κατασκευή των ιντερφερόμετρων είναι ευκολότερη από αυτήν του μονοχρωμάτορα. Επιπλέον, η μέτρηση ενός απλού φάσματος είναι γρηγορότερη με την τεχνική FTIR επειδή η πληροφορία σε όλες τις συχνότητες συλλέγεται ταυτόχρονα. Αυτό επιτρέπει τη συλλογή και τον υπολογισμό πολλαπλών δειγμάτων μαζί αποδίδοντας βελτίωση στην ευαισθησία. Για το λόγο αυτό τα FTIR έχουν αντικαταστήσει πλέον τα απλά φασματοφωτόμετρα [44]. Το όργανο που χρησιμοποιείται στις συγκεκριμένες αναλύσεις είναι το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου Fourier Transform της Perkin-Elmer Model 1000, και το κελί (κυψελίδα μεταβαλλόμενης οπτικής διαδρομής) της Specac model 7009 με ZnSe παράθυρα (part

No. 7096) με πάχος 5 cm. Η επεξεργασία των δεδομένων γίνεται με το πρόγραμμα Spectrum v2.00.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των TPH με χρήση FTIR βασίζεται στις ίδιες αρχές που ισχύουν και στο απλό φασματοφωτόμετρο. Για την ανάλυση των δειγμάτων που προέκυψαν από την υγρή εκχύλιση με χρήση τετραχλωράνθρακα η πορεία που ακολουθείται στο FTIR είναι:

- 1. Ξεπλένεται και γεμίζεται το κελί με τετραχλωράνθρακα
- Τοποθετείται στο όργανο για ανάλυση του υποβάθρου. Στο πρόγραμμα επεξεργασίας spectrum: Instrument, Scan Background (Single Beam, Range: Start=4000, End=400cm-1, Scan 24, Resolution 4cm-1, Interval 2 cm-1)
- 3. Απομακρύνεται ο διαλύτης από το κελί και αυτό στεγνώνεται με αέρα.
- Στη συνέχεια ξεπλένεται και γεμίζεται το κελί με το προς ανάλυση δείγμα (εκχύλισμα από τη διεργασία υγρής εκχύλισης).
- Τοποθετείται το κελί στο όργανο για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση του δείγματος. Στο πρόγραμμα επεξεργασίας spectrum: Instrument, Scan Sample (Ratio, Range: Start=4000, End=400, Scan 24, Resolution 4cm-1, Interval 2 cm-1).
- 5. Σημειώνεται η απορρόφηση. Στο Process: Peak/Height, Height: Location 2925,7 cm⁻¹ για το diesel και 2976,25 cm⁻¹ για το MTBE, Base1=3200, Base 2= 2700, Σημειώνεται Corrected height).
- Τοποθετείται η τιμή της απορρόφησης στη καμπύλη βαθμονόμησης (που δίνεται παρακάτω) και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων στο διάλυμα του τετραχλωράνθρακα σε ppm ή mg/L.
- 8. Η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων σε ppm ή mg/L στο νερό γίνεται πολλαπλασιάζοντας το παραπάνω αποτέλεσμα με τον όγκο του διαλύματος του τετραχλωράνθρακα και διαιρώντας με τον όγκο του νερού που εκχυλίσθηκε (παράγοντας διόρθωσης).

Σε μορφή εξίσωσης ο παράγοντας διόρθωσης εκφράζεται ως:

Παράγοντας διόρθωσης = (mg/L υδρογονανθράκων από την καμπύλη βαθμονόμησης)*(V_1 (ml) δ/τος τετραχλωράνθρακα / V_2 (ml) νερού που εκχυλίστηκε) (9)

3.1.6 Μέθοδοι που χρησιμοποιούν την υγρή-υγρή εκχύλιση/FTIR για τον προσδιορισμό των TPH

Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τον προσδιορισμό των ΤΡΗ με χρήση υγρής-υγρής εκχύλισης/FTIR ήταν η ΕΡΑ 418.1 όπου η εκχύλιση πραγματοποιούνταν με Freon-113. Εξαιτίας όμως της απαγόρευσης παραγωγής του Freon-113 πριν από μερικά χρόνια (το 1995), ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν εναλλακτικά ο τετραχλωράνθρακας (CCl₄) και ο διθειάνθρακας (CS₂) [52]. Η μέθοδος ΕΡΑ 418.1 παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τα οποία είναι [16]:

Πλεονεκτήματα:

- Η μέθοδος είναι σχετικά φθηνή
- Είναι απλή και μπορεί να εφαρμοστεί στο σημείο δειγματοληψίας
- Έχει χαμηλό όριο ανίχνευσης 0,01 mg/l [35]

<u>Μειονεκτήματα:</u>

- Η σύνθεση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων ποικίλει ανάμεσα στις πηγές
 και με το χρόνο, έτσι τα αποτελέσματα δεν είναι πάντα συγκρίσιμα
- Τα περισσότερο πτητικά συστατικά στην βενζίνη και τα ελαφριά καύσιμα μπορεί να χαθούν στο στάδιο συγκέντρωσης διαλύτη (solvent concentration step)
- Υπάρχουν παρεμβολές εξαιτίας της εκχύλισης μη πετρελαϊκών οργανικών συστατικών (π.χ. χουμικό οξύ)
- Η μέθοδος δεν παρέχει ουσιαστικά πληροφορίες για τον τύπο των υδρογονανθράκων που υπάρχουν.

Η μέθοδος αυτή στη συνέχεια αντικαταστάθηκε από την ΕΡΑ 1664 Α [56] όπου ως διαλύτης χρησιμοποιούνταν το εξάνιο και στη συνέχεια η ανάλυση γινόταν με τη βαρυμετρική μέθοδο. Λόγω του ότι όμως η ανάλυση με υπέρυθρη φασματοσκοπία παρουσιάζει απλότητα και είναι δυνατόν να μεταφερθεί στο σημείο δειγματοληψίας, όπως προαναφέρθηκε, αναπτύχθηκε μία άλλη μέθοδος η ASTM D 7066-04 όπου ως διαλύτης χρησιμοποιείται το S-316 (χλωροτριφθοροαιθυλένιο) και στη συνέχεια η ανάλυση πραγματοποιείται με υπέρυθρη φασματοφωτομετρία [52].

3.1.7 Καμπύλη Βαθμονόμησης των συστατικών ΤΡΗ και ΜΤΒΕ με εκχύλιση με CCl4/FTIR

Στη συνέχεια παρουσιάζονται δύο καμπύλες βαθμονόμησης. Η πρώτη αφορά τους ολικούς πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες και η δεύτερη το συστατικό MTBE. Για την κατασκευή αυτών των καμπύλων χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκεντρώσεως. Για τους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες ως πρότυπο επιλέχθηκε το πετρέλαιο (diesel), ενώ για το MTBE το ίδιο το συστατικό. Η πορεία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των αποτελεσμάτων βασίστηκε στη μεθοδολογία των παραγράφων 3.1.3 και 3.1.5.

Κάθε πρότυπο έδωσε διαφορετικό φάσμα απορροφήσεως χαρακτηριστικό των ομάδων που περιείχε. Έτσι, το φάσμα απορροφήσεως του diesel ήταν το ακόλουθο (Σχήμα 12):



Σχήμα 12: Φάσμα απορροφήσης του diesel

ενώ το φάσμα απορροφήσεως του ΜΤΒΕ ήταν το ακόλουθο (Σχήμα 13):



Σχήμα 13: Φάσμα απορρόφησης του ΜΤΒΕ

Από τα φάσματα αυτά βρέθηκαν και οι περιοχές μέγιστης απορρόφησης για το diesel και το MTBE οι οποίες είναι 2925,7 cm⁻¹ και 2976,25 cm⁻¹ αντίστοιχα. Ο υπολογισμός των απορροφήσεων που ακολουθούν έγινε σε αυτές τις περιοχές.

Για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης των TPH παρασκευάστηκαν διαλύματα νερού μολυσμένα με diesel σε συγκεντρώσεις 500, 250, 174, 100, 87, 50, 43,5, 25, 21,75 και 4 ppm. Μετά την εκχύλισή τους με τετραχλωράνθρακα και τη μέτρηση της απορρόφησής τους στο FTIR λήφθηκαν τα ακόλουθα αποτελέσματα Πίνακας 8:

Πίνακας 8: Αποτελέσματα πρότυπων δειγμάτων για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης των TPH (εκχύλιση με CCl₄/FTIR)

| Συγκέντρωση (ppm) | Απορρόφηση (Cor.Height) |
|-------------------|-------------------------|
| 500 | 1,0089 |
| 250 | 0,5219 |
| 174 | 0,3389 |
| 100 | 0,2136 |
| 87 | 0,1772 |
| 50 | 0,1047 |
| 43,5 | 0,0899 |
| 25 | 0,0511 |
| 21,75 | 0,0447 |
| 4 | 0,0078 |

Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων κατασκευάστηκε η ακόλουθη γραφική παράσταση Σχήμα 14. Με τη βοήθεια του υπολογιστικού φύλλου excel υπολογίστηκε η γραμμή τάσης της καμπύλης και η τιμή του R² οι οποίες παρατίθενται επάνω στο γράφημα :



Σχήμα 14: Καμπύλη βαθμονόμησης TPH (εκχύλιση με CCl₄/FTIR)

Όμοια για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης του MTBE παρασκευάστηκαν διαλύματα νερού μολυσμένα με MTBE σε συγκεντρώσεις 400,

100, 50 και 10 ppm. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται στον Πίνακα 9 και η γραφική παράσταση που κατασκευάστηκε βάσει αυτών των αποτελεσμάτων δίνεται στο Σχήμα 15 που ακολουθεί :

Πίνακας 9: Αποτελέσματα πρότυπων δειγμάτων για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης του MTBE (εκχύλιση με CCl₄/FTIR)

| Συγκέντρωση (ppm) | Απορρόφηση (Cor.Height) |
|-------------------|-------------------------|
| 400 | 0,7799 |
| 100 | 0,1742 |
| 50 | 0,1091 |
| 10 | 0,0266 |



Σχήμα 15: Καμπύλη βαθμονόμησης MTBE (εκχύλιση με CCl₄/FTIR)

3.1.8 Υπολογισμός Συγκέντρωσης άγνωστων δειγμάτων (Εκχύλιση με CCl4 -FTIR)

Μετά την κατασκευή των καμπύλων βαθμονόμησης ακολούθησε ανάλυση άγνωστων δειγμάτων και υπολογίστηκε η συγκέντρωσή τους σε TPH ή MTBE με χρήση της καμπύλης βαθμονόμησης του diesel ή του MTBE, ανάλογα με τη μορφή της κορυφής του φάσματος απορρόφησης των δειγμάτων. Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων έγινε ως εξής: Αρχικά μετρήθηκε η απορρόφηση των δειγμάτων και στη συνέχεια η τιμή της απορρόφησης τοποθετήθηκε στη συνάρτηση (όπου y=συγκέντρωση σε ppm και x=απορρόφηση-cor.height) που προέκυψε από την καμπύλη βαθμονόμησης (Σχήμα 14 ή 15). Στον Πίνακα 10 που ακολουθεί παρατίθενται οι εξισώσεις ποσοτικοποίησης των TPH και MTBE και τα όρια εφαρμογής τους.

Πίνακας 10: Εξισώσεις ποσοτικοποίησης των ΤΡΗ και ΜΤΒΕ και όρια εφαρμογής τους (εκχύλιση με CCl₄/FTIR)

| Συστατικό | Εξίσωση ποσοτικοποίησης | Όρια εφαρμογής (ppm) |
|-----------|----------------------------|----------------------|
| ТРН | y=494,52x-1,0084 | 4-500 |
| MTBE | y=515,21x-0,3677 | 10-400 |

Με αυτόν τον τρόπο υπολογίστηκε η συγκέντρωση των TPH ή MTBE αντίστοιχα στον τετραχλωράνθρακα. Έπειτα με τη βοήθεια του παράγοντα διόρθωσης (εξίσωση 9) υπολογίστηκε η συγκέντρωση των TPH ή MTBE στα υδάτινα δείγματα. Τα δείγματα που αναλύθηκαν και τα αποτελέσματα που βρέθηκαν δίνονται στον ακόλουθο Πίνακα 11:

Πίνακας 11: Συγκεντρώσεις TPH και MTBE άγνωστων δειγμάτων (εκχύλιση με CCl₄/FTIR)

| | | | Συγκέντρωση στον CCl4 | | Συγκέντρωση στο νερό | |
|----------|--------|--------|-----------------------|--------|----------------------|------|
| | Cor.H | Ieight | (ppm) | | (ppm) | |
| Δείγμα | TPH | MTBE | TPH | MTBE | TPH | MTBE |
| Δείγμα 1 | — | 0,9634 | - | 495,99 | — | 49,6 |
| Δείγμα 2 | 0,0086 | - | — | — | — | |
| Δείγμα 3 | _ | 0,5075 | _ | 261,10 | _ | 26,1 |
| Δείγμα 4 | _ | 0,0883 | _ | _ | _ | |
| Δείγμα 5 | _ | 0,1976 | _ | 101,44 | _ | 10,1 |
| Δείγμα 6 | _ | 0,547 | - | 281,45 | _ | 28,1 |

| Δείγμα 7 | 0,0164 | 0,0162 | — | _ | _ | _ |
|-----------|--------|--------|--------|--------|------|------|
| Δείγμα 8 | — | 0,1764 | — | 90,52 | — | 9,1 |
| Δείγμα 9 | _ | 0,7439 | _ | 382,90 | _ | 38,3 |
| Δείγμα 10 | 0,1085 | 0,1197 | 52,65 | _ | 5,3 | _ |
| Δείγμα 11 | 0,0126 | — | — | — | — | |
| Δείγμα 12 | 0,2311 | _ | 113,28 | _ | 11,3 | |
| Δείγμα 13 | 0,0171 | 0,0271 | — | _ | _ | _ |
| Δείγμα 14 | 0,0508 | 0,0619 | — | — | — | — |
| Δείγμα 15 | — | 0,5731 | — | 294,90 | — | 29,5 |
| Δείγμα 16 | 0,018 | 0,0167 | — | _ | _ | _ |
| Δείγμα 17 | 0,0775 | — | 37,32 | — | 3,7 | — |
| Δείγμα 18 | 0,0966 | _ | 46,76 | _ | 4,7 | _ |
| Δείγμα 19 | — | 0,8159 | — | 419,99 | - | 42,0 |

* Η παύλα (-) σημαίνει ότι το δείγμα δεν περιείχε diesel ή MTBE ή η ποσότητά του ήταν εκτός των ορίων εφαρμογής των εξισώσεων ποσοτικοποίησης

3.1.9 Επαναληψιμότητα της μεθόδου Εκχύλισης με CCl4 -FTIR

Για τη μελέτη της επαναληψιμότητας της μεθόδου μερικά δείγματα αναλύθηκαν περισσότερες από μία φορές. Στη συνέχεια για τα δείγματα αυτά υπολογίστηκε η σχετική τυπική απόκλιση % (RSD%) ώστε να αποδειχθεί η ύπαρξη ή όχι καλής επαναληψιμότητας, δεδομένου ότι η RSD % είναι μια στατιστική μέτρηση της ακρίβειας μιας σειράς επαναληπτικών μετρήσεων και είναι χρήσιμη για τη σύγκριση της αστάθειας των μετρήσεων αυτών [38, 41]. Η σχετική τυπική απόκλιση % υπολογίστηκε με βάση τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$RSD\% = \left(\frac{s}{\frac{s}{x}}\right) \times 100\% \quad (10)$$

όπου: s, η τυπική απόκλιση που δίνεται από την εξίσωση

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(x_{i} - \bar{x}\right)}{N-1}}$$
 (11)

 x_i , η μέτρηση του μεγέθους

Ν, ο αριθμός των μετρήσεων και

x, η μέση τιμή των μετρήσεων του μεγέθους, που δίνεται από την εξίσωση:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{N} x_i$$
 (12) [41]

Όταν πρόκειται για εργαστηριακές αναλύσεις δειγμάτων διαφορετικής συγκεντρώσεως υπάρχουν κάποιες αποδεκτές τιμές της RSD% συναρτήσει της συγκέντρωσης όπως φαίνεται στον ακόλουθο Πίνακα 12.

Πίνακας 12: Αποδεκτές τιμές της RSD % συναρτήσει της συγκέντρωσης του δείγματος που αναλύεται [8]:

| Συγκέντρωση, C | RSD % |
|----------------|-------|
| 100 % | 1 |
| 1% | 2 |
| 0,01% | 4 |
| 1 ppm | 8 |
| 10 ppb | 16 |
| 1 ppb | 22 |

Οι επαναληπτικές μετρήσεις των δειγμάτων που αναλύθηκαν παρατίθενται στον ακόλουθο Πίνακα 13, καθώς και οι τιμές των RSD % που υπολογίσθηκαν βάσει των παραπάνω εξισώσεων Πίνακας14.

| | Cor.H | Ieight | Συγκέντρωση στον CCl ₄ (ppm) Συγκέντρωση στ | | Συγκέντρωση στ | o vερό (ppm) |
|-------------|--------|--------|--|--------|----------------|--------------|
| Δείγμα | TPH | MTBE | TPH | MTBE | TPH | MTBE |
| Δείγμα 20 | 0,083 | 0,09 | 40,04 | 46,00 | 4,0* | 4,6* |
| Δείγμα 20_1 | 0,0796 | 0,093 | 38,36 | 47,55 | 3,8* | 4,8* |
| Δείγμα 20_2 | 0,0758 | 0,0878 | 36,48 | 44,87 | 3,6* | 4,5* |
| Δείγμα 21 | 0,6041 | — | 297,73 | — | 29,8 | — |
| Δείγμα 21_1 | 0,5192 | _ | 255,75 | _ | 25,6 | _ |
| Δείγμα 22 | 0,0187 | — | 8,24 | - | 0,8* | - |
| Δείγμα 22_1 | 0,0199 | — | 8,83 | - | 0,9* | — |
| Δείγμα 23 | 0,0454 | 0,0565 | 21,44 | 28,74 | 2,1* | 2,9* |
| Δείγμα 23_1 | 0,047 | 0,0534 | 22,23 | 27,14 | 2,2* | 2,7* |
| Δείγμα 23_2 | 0,0531 | 0,0669 | 25,25 | 34,10 | 2,5* | 3,4* |
| Δείγμα 24 | _ | 0,568 | _ | 292,27 | _ | 29,2 |
| Δείγμα 24_1 | _ | 0,6757 | _ | 347,76 | _ | 34,8 |
| Δείγμα 24_2 | _ | 0,5081 | _ | 261,41 | _ | 26,1 |

Πίνακας 13: Επαναληπτικές μετρήσεις δειγμάτων (εκχύλιση με CCl₄/FTIR)

*Επειδή δεν υπήρχαν διαθέσιμα δείγματα με μεγάλες συγκεντρώσεις σε TPH και MTBE θεωρήθηκε ότι οι παραπάνω εξισώσεις ποσοτικοποίησης ισχύουν με μικρές αποκλίσεις και για τις συγκεντρώσεις αυτές.

| A a/www.av | | RSD %, | Αποδεκτή τιμή | Αποδεκτή τιμή |
|------------|------------|--------|---------------|---------------|
| Δειγμα | KSD %, IPH | MTBE | RSD %* TPH | RSD %* MTBE |
| Δείγμα 20 | 4,7 | 2,9 | 7,9 | 7,85 |
| Δείγμα 21 | 10,7 | _ | 6,92 | — |
| Δείγμα 22 | 4,9 | _ | 9,2 | — |
| Δείγμα 23 | 8,7 | 12,1 | 7,95 | 7,92 |
| Δείγμα 24 | - | 14,6 | _ | 6,83 |

Πίνακας 14: Τιμές RSD % για τα επαναληπτικά δείγματα (εκχύλιση με CCl₄/FTIR)

* Οι τιμές αυτές υπολογίσθηκαν με γραμμική παρεμβολή βάσει του Πίνακα 12

Συγκρίνοντας τις υπολογισθείσες τιμές RSD % με τις αποδεκτές τιμές βάσει των συγκεντρώσεων των δειγμάτων παρατηρούμε ότι σε άλλα δείγματα υπάρχει καλή επαναληψιμότητα ενώ σε άλλα όχι. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο μη καλό ξέπλυμα του κελιού με τον διαλύτη (CCl₄) μεταξύ των διαδοχικών μετρήσεων ή στην ίδια τη σύσταση του δείγματος. Αν κάποιο δείγμα περιείχε πολλές πτητικές ουσίες τότε οι ουσίες αυτές χάθηκαν κατά την εκχύλιση του δείγματος με τρόπο που δεν μπορεί να ελεγχθεί, οπότε οι τελικές συγκεντρώσεις σε TPH παρουσιάζουν μεταβολές. Ακολουθούν τα φάσματα απορροφήσεως αυτών των δειγμάτων Σχήματα 16-20.



Σχήμα 16: Φάσματα απορρόφησης επαναληπτικού δείγματος 20



Σχήμα 17: Φάσματα απορρόφησης επαναληπτικού δείγματος 21



Σχήμα 18: Φάσματα απορρόφησης επαναληπτικού δείγματος 22


Σχήμα 19: Φάσματα απορρόφησης επαναληπτικού δείγματος 23



Σχήμα 20: Φάσματα απορρόφησης επαναληπτικού δείγματος 24

3.2 Προσδιορισμός βενζολίου, τολουολίου, αιθυλ-βενζολίου, p- και ο-ξυλολίου (BTEX) και MTBE με την τεχνική μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME) και χρήση αέριας χρωματογραφίας (GC).

3.2.1 Γενικά για τη μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME)

Η SPME είναι μία μέθοδος που δημιουργήθηκε για την προετοιμασία του δείγματος στην ανάλυση πτητικών και ημι-πτητικών, πολικών και μη πολικών ενώσεων σε διάφορες μήτρες [12]. Οι παραδοσιακές μέθοδοι προετοιμασίας δειγμάτων χρειάζονται χρόνο και εργατικό δυναμικό, αποτελούνται από διεργασίες πολλαπλών σταδίων και χρησιμοποιούν τοξικούς διαλύτες (Soxhlet extraction και Liquid-liquid extraction, LLE). Η LLE είναι μία διαδικασία πολλαπλών σταδίων που συχνά οδηγεί στην απώλεια συστατικών που αναλύονται κάνοντας την προετοιμασία του δείγματος την κύρια πηγή λαθών στη ανάλυση, με αποτέλεσμα να αποτελεί εμπόδιο στην ενσωμάτωσή της με την υπόλοιπη αναλυτική διεργασία. Στον επόμενο Πίνακα 15 παρατίθενται τα στάδια των τεχνικών προετοιμασίας δειγμάτων.

| Εκχύλιση υγρού-υγρού (LLE) | Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME) |
|--|---|
| • Προσθήκη οργανικού διαλύτη στο | Έκθεση της SPME ίνας στο δείγμα |
| δείγμα | • Εκρόφηση των συστατικών που |
| Αναταραχή σε χοάνη διαχωρισμού | αναλύονται στο όργανο ανάλυσης |
| • Διαχωρισμός της υδάτινης και | |
| οργανικής φάσης | |
| Απομάκρυνση οργανικής φάσης | |
| • Εξάτμιση/συμπύκνωση της οργανικής | |
| φάσης | |
| Εισαγωγή στο όργανο ανάλυσης | |

Πίνακας 15: Στάδια των τεχνικών προετοιμασίας δειγμάτων [2]

Η τεχνική SPME αποτελείται από δύο στάδια: στο πρώτο στάδιο γίνεται διαχωρισμός των προς ανάλυση συστατικών μεταξύ του επικαλυπτικού στρώματος και τη μήτρα του δείγματος [2]. Μία ίνα, η οποία περιέχεται σε βελόνα μιας σύριγγας (Σχήμα 21) βυθίζεται είτε στη μήτρα του δείγματος είτε εκτίθεται στο κενό πάνω από

το υδάτινο δείγμα (headspace-υπερκείμενος χώρος). Τυπικά, το ενεργό μήκος της ίνας είναι 1 cm [19]. Τα διαλυμένα συστατικά χωρίζονται ανάμεσα στο δείγμα και την ίνα. Αφού επέλθει ισορροπία (2-15 λεπτά) η ίνα αποσύρεται μέσα στη βελόνα για αποθήκευση των συστατικών πριν την ανάλυση. Κατά το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται συγκεντρωμένου η εκρόφηση του εκγυλίσματος στο ακολουθούμενο αναλυτικό όργανο GC. Στον αέριο χρωματογράφο (GC) η ίνα, ενώ βρίσκεται μέσα στη βελόνα, εισάγεται απευθείας στον εισαγωγέα (injector) του χρωματογράφου και εξέρχεται από αυτήν όταν η βελόνα έχει τρυπήσει το septum του εισαγωγέα. Τα περισσότερα συστήματα GC μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς τροποποίηση. Η εκρόφηση των οργανικών λαμβάνει χώρα στο αέριο μεταφοράς, παρόλο που αυτό μπορεί να διαρκέσει 20-30 sec. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, πολλές φορές χρησιμοποιείται μία τεχνική γνωστή ως cryo-focusing. Το δείγμα συμπυκνώνεται στην κορυφή της στήλης η οποία διατηρείται σε χαμηλή θερμοκρασία, τυπικά στους 40 °C. Η γρήγορη θέρμανση της στήλης τότε απελευθερώνει το δείγμα από την ίνα [19]. Για την τεχνική SPME δεν είναι απαραίτητο ένα στάδιο καθαρισμού εξαιτίας της εκλεκτικής φύσης των επικαλυπτικών στρωμάτων. Έτσι, θα έλεγε κανείς ότι η SPME αναπτύχθηκε για να κάνει δυνατή τη γρήγορη προετοιμασία του δείγματος [2].



Σχήμα 21: Σύριγγα που περιέχει την ίνα και αυτόματος δειγματολήπτης

Υπάρχουν τρεις τρόποι εφαρμογής της SPME: η απευθείας εκχύλιση (direct extraction), όπου η ίνα βυθίζεται απευθείας στο δείγμα και τα συστατικά μεταφέρονται από τη μήτρα απευθείας στο επικαλυπτικό στρώμα της ίνας, η εκχύλιση υπερκείμενου χώρου (headspace extraction), όπου τα συστατικά

μεταφέρονται στην ίνα μέσω του κενού χώρου που βρίσκεται πάνω από το δείγμα. Το κενό αυτό προστατεύει την ίνα από φθορά από υψηλού μοριακού βάρους ενώσεις, πρωτεΐνες και οργανική ύλη και επιτρέπει την αλλαγή του pH χωρίς να καταστρέφει την ίνα. Ο τρίτος τρόπος εφαρμογής της SPME είναι η προστασία της ίνας με μεμβράνη, η οποία χρησιμοποιείται για πολύ βρώμικα δείγματα προκειμένου να προστατευθεί το επικαλυπτικό στρώμα της ίνας από τη φθορά [2].

3.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την SPME

Στη συνέχεια παρατίθενται οι παράγοντες που επηρεάζουν την SPME:

Το επικαλυπτικό στρώμα: Υπάρχουν πολλά επικαλυπτικά στρώματα διαθέσιμα στο εμπόριο. Τρία λεπτά στρώματα polydimethylsiloxane (PDMS) διαφορετικού πάχους (7, 30 και 100 μm), 85 μm polyacrylate (PA) και αναμεμιγμένες φάσεις από 65, 60 μm PDMS-divinylbenzene (DVB), 75 μm Carboxen-PDMS, 65 μm Carbowax (CW)- DVB και 50 μm CW-επικαλυμμένη ρητίνη (templated resin, TR) [2]. Το χρησιμοποιούμενο επικαλυπτικό στρώμα επιλέγεται σύμφωνα με την ένωση που πρόκειται να προσδιοριστεί [7]. Στον Πίνακα 16 που ακολουθεί παρατίθενται οι χρήσεις, μερικές ιδιότητες και εφαρμογές αυτών των ινών.

Πίνακας 16: Χρήσεις, ιδιότητες και εφαρμογές των ινών που χρησιμοποιούνται στην SPME [2]

| Επικαλυπτικό στρώμα ίνας | Πάχος καλύμματος | Συνιστάμενη χρήση | Μέγιστες θερμοκρασίες εισαγωγέα GC (° C) | Εφαρμογές |
|--------------------------------|---------------------|----------------------|---|---|
| | 100 | GC,HPLC | 280 | Μη πολικές οργανικές |
| polydimethylsiloxane (PDMS) | 30 | GC,HPLC | 280 | ενώσεις όπως είναι τα ΝΟCο |
| | 7 | GC,HPLC | 340 | πολυκυκλικοί οργανικοί υδρογονάνθρακες, BTEXs [26], οργανοχλωριωμένα μικροβιοκτόνα |

| polyacrylate (PA) | 85 | GC,HPLC | 320 | Πολικές οργανικές ενώσεις όπως τριαζίνες, οργανοφωσφορικά μικροβιοκτόνα και φαινόλες |
|---|----|---------|-----|--|
| PDMS- | 65 | GC,HPLC | 270 | Αρωματικοί |
| divinylbenzene (DVB) | 60 | GC | 270 | υδρογονάνθρακες, αρωματικές αμίνες, VOCs |
| Carboxen-PDMS | 75 | GC | 320 | VOCs, υδρογονάνθρακες |
| Carbowax (CW)- DVB | 65 | GC | 260 | Πολικές οργανικές ενώσεις, όπως αλκοόλες, κετόνες και νιτροαρωματικές ενώσεις |
| CW- επικαλυμμένη ρητίνη (templated resin, TR) | 50 | HPLC | | Ανιονικά απορρυπαντικά, αρωματικές αμίνες |

 Συνθήκες εκχύλισης: Η διεργασία εκχύλισης αποτελείται από την έκθεση της SPME ίνας σε ένα μικρό όγκο υδατικού δείγματος ή στον υπερκείμενο χώρο (headspace) για συγκεκριμένο χρόνο. Παράλληλα, εφαρμόζεται ανάδευση ώστε να επιτευχθεί η ισορροπία γρηγορότερα, αφού ενισχύει τη διάχυση των συστατικών προς την ίνα. Συστατικά με μικρούς συντελεστές διάχυσης απαιτούν μεγάλους χρόνους μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία. Πέρα από το χρόνο, σημαντικό ρόλο στην εκχύλιση παίζει και η θερμοκρασία εκχύλισης καθώς και το pH του δείγματος. Η θερμοκρασία εκχύλισης έχει δύο αντιτιθέμενες επιπτώσεις στην τεχνική SPME. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία ενισχύεται ο συντελεστής διάχυσης των συστατικών. Από την άλλη μεριά, καθώς η προσρόφηση είναι μια εξωθερμική διεργασία, αυξάνοντας τη θερμοκρασία μειώνεται η σταθερά κατανομής (distribution constant) των συστατικών. Όσον αφορά το pH του δείγματος, αυτό είναι σημαντικό για ελαφρά όξινες ή βασικές ενώσεις π.χ. φαινόλες και αμίνες, γιατί πρέπει να κρατηθούν στη μη ηλεκτρολυτικά χωριζόμενη μορφή τους. Επιπλέον, οι PDMS ίνες δεν μπορούν να εκτεθούν σε δείγμα με pH<4 ή pH>10. Η προσθήκη άλατος, συνήθως NaCl, αυξάνει την ιονική δύναμη του διαλύματος.

Αυτό μετατρέπει τις οργανικές ενώσεις σε λιγότερο διαλυτές, αυξάνοντας τους συντελεστές διαχωρισμού τους.

- Ανάδευση του δείγματος: Η αποδοτικότητα της τεχνικής ανάδευσης προσδιορίζει το χρόνο που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία στα υδατικά δείγματα. οι διαθέσιμες μέθοδοι ανάδευσης για την SPME είναι: η μαγνητική ανάδευση, η τεχνική στροβιλισμού (vortex technique), η μετακίνηση της ίνας και η ανάδευση με υπερήχους (sonication). Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η μαγνητική ανάδευση λόγω του ότι υπάρχει διαθέσιμη στα περισσότερα εργαστήρια.
- Η επιλογή του οργάνου ανάλυσης προκειμένου να επιτευχθεί καλός διαχωρισμός και ποσοτικοποίηση των συστατικών που αναλύονται, που βασίζονται στην πολυπλοκότητα του δείγματος καθώς και την εκλεκτικότητα της εκχυλιστικής μεθόδου. Καθώς οι διαθέσιμες ίνες δεν εμφανίζουν πολύ υψηλή εκλεκτικότητα οι απαιτήσεις για διαχωρισμό και ποσοτικοποίηση είναι πολύ υψηλές. Γι' αυτό οι περισσότερες τεχνικές SPME αναπτύχθηκαν για αέρια και υγρή χρωματογραφία [2].

3.2.3 Θεωρία της SPME [7]

Ο διαχωρισμός των συστατικών μεταξύ ενός υδάτινου δείγματος και μιας στατικής φάσης είναι η κύρια αρχή λειτουργίας της SPME. Η ποσότητα του συστατικού που απορροφάται από την επικαλυμμένη με silica ίνα στην ισορροπία είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη συγκέντρωσή του στο δείγμα:

$$n = kV_2C_0V_1 / kV_2 + V_1 \qquad (13)$$

Όπου n: ο αριθμός των moles του συστατικού που απορροφήθηκε στην στατική φάση

k: ο συντελεστής διαχωρισμού του συστατικού μεταξύ της στατικής και της υδάτινης φάσης

 C_0 : η αρχική συγκέντρωση του συστατικού στην υδάτινη φάση

V1: ο όγκος του υδάτινου δείγματος

 V_2 : ο όγκος της στατικής φάσης

Οι πολυμερικές στατικές φάσεις που χρησιμοποιούνται στην SPME έχουν υψηλή έλξη για οργανικά μόρια, έτσι οι τιμές του k είναι μεγάλες. Αυτές οι υψηλές τιμές του k οδηγούν σε καλή προσυγκέντρωση του συστατικού στο υδάτινο δείγμα και μία σχετικά μεγάλη ευαισθησία. Ωστόσο, πολύ υψηλές τιμές του k δεν είναι επιθυμητές ώστε να μη συμβεί εξαντλητική εκχύλιση των συστατικών από το δείγμα. Στην περίπτωση που το V₁ είναι πολύ μεγάλο V₁>>kV₂ η ποσότητα του συστατικού που εκχυλίζεται από τη στατική φάση απλοποιείται σε: n=kV₂ C₀ και έτσι δεν σχετίζεται με τον όγκο του δείγματος.

3.2.4 Περιορισμοί της τεχνικής SPME με χρήση GC

Η ποιότητα των ινών εξαρτάται από τον κατασκευαστή και μερικές φορές η απόδοσή τους είναι διαφορετική γι' αυτό απαιτείται βελτιστοποίηση της κάθε ίνας πριν από τη χρήση της. Επίσης, οι ίνες είναι εύθραυστες και μπορούν να σπάσουν εύκολα. Όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί καινούργια ίνα ή όταν κάποια ίνα έχει να χρησιμοποιηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα πρέπει να γίνεται προετοιμασία (conditioning) της. Ο χρόνος που απαιτείται για τη θερμική προετοιμασία (thermal conditioning) μιας ίνας δίνεται από τον κατασκευαστή της, αλλά ακόμη και όταν γίνεται προσεκτική προετοιμασία της, μπορεί να παρατηρηθεί διαρροή (bleeding) του επικαλυπτικού στρώματος.

Εξίσου σημαντικό πρόβλημα αποτελεί και η συγκράτηση-μεταφορά (carry-over) συστατικών στην ίνα, το οποίο είναι πολύ δύσκολο να ελαχιστοποιηθεί ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. Για να αποφευχθεί αυτό το πρόβλημα απαιτείται η διεξαγωγή μετρήσεων στο GC με την ίνα «κενή» (χωρίς προηγουμένως να απορροφηθούν συστατικά από ένα δείγμα) μεταξύ των δειγμάτων. Ακόμη, όταν υπάρχει μεγάλο ποσοστό αιωρούμενης ύλης στο δείγμα, το επικαλυπτικό στρώμα της ίνας μπορεί να καταστραφεί κατά τη διάρκεια της ανάδευσης. Επίσης, οι μεγάλου μοριακού βάρους ενώσεις μπορεί να προσροφηθούν αμετάκλητα στην ίνα, αλλάζοντας της ιδιότητες του επικαλυπτικού στρώματος, οπότε η ίνα δεν μπορεί πλέον να χρησιμοποιηθεί. Σ' αυτές τις περιπτώσεις πρέπει να χρησιμοποιείται SPME ίνα προστατευμένη με μεμβράνη. Αυτά τα δύο τελευταία προβλήματα ίσως αποτελούν έναν από τους λόγους για τη μικρή ικανότητα αναπαραγωγής και γραμμικότητα που εμφανίζεται πολλές φορές κατά τη μέτρηση μολυσμένου νερού.

Επιπλέον, μπορούν να αναφερθούν και προβλήματα ευαισθησίας. Η ευαισθησία της SPME τεχνικής είναι ανάλογη του αριθμού των moles του συστατικού που εκχυλίζεται από το δείγμα. Καθώς ο όγκος του δείγματος αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η ποσότητα του συστατικού που εκχυλίζεται, αυξάνεται και η

78

ευαισθησία της SPME. Όταν ο όγκος του δείγματος γίνει σημαντικά μεγαλύτερος από το γινόμενο της σταθεράς κατανομής (distribution constant) και του όγκου του επικαλυπτικού στρώματος ($K_{fs}V_{f} \ll V_{s}$) η ευαισθησία της μεθόδου δεν βελτιώνεται περισσότερο με περαιτέρω αύξηση του όγκου [2].

Όσον αφορά τη διεξαγωγή της μέτρησης στο GC θα πρέπει να δίνεται προσοχή ώστε η καθυστέρηση μεταξύ του σταδίου απορρόφησης, του επακόλουθου σταδίου εκρόφησης και του σταδίου ανάλυσης να είναι μικρή. Ο λόγος είναι ότι η ίνα μπορεί εξίσου να συγκεντρώσει συστατικά από τον χώρο εργασίας ή να υπάρχουν απώλειες από την ίνα. Ένας τρόπος να περιοριστεί αυτό το πρόβλημα είναι κατά την εφαρμογή της μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME) να γίνεται χρήση ενός αυτόματου δειγματολήπτη (autosampler) (χρήση αεροστεγώς σφραγισμένων φιαλιδίων που περιέχουν τα υδάτινα δείγματα) (Σχήμα 21). Κατά την εφαρμογή της SPME η βελόνα τρυπάει το septum του φιαλιδίου και πραγματοποιείται το στάδιο της ρόφησης, το οποίο ακολουθείται από την εισαγωγή της βελόνας στον εισαγωγέα του GC. Για την ελαχιστοποίηση της μόλυνσης από την ατμόσφαιρα θα πρέπει αυτός ο χρόνος που μεσολαβεί να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Οι απώλειες από την ίνα μπορούν να μειωθούν με ψύξη της ίνας σε ένα ψυγείο [7].

3.2.5 Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα μεθόδου SPME με χρήση GC.

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι η απλότητα [19], η εύκολη αυτοματοποίησή της [20], η χρήση συσκευών χαμηλού κόστους καθώς και το ότι οι ίνες μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν 50-500 φορές. Καθώς όλο το εκχύλισμα εισάγεται στο χρωματογράφο αυτό οδηγεί σε 100-700 φορές χαμηλότερα όρια ανίχνευσης από την εκχύλιση υγρού–υγρού. Επειδή δεν εισάγεται διαλύτης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν κοντές μικρής διαμέτρου στήλες στην αέρια χρωματογραφία. Οι στήλες αυτές θα μπορούσαν να πλημμυρίσουν με διαλύτη αν γινόταν χρήση τους μετά την εκχύλιση υγρού-υγρού. Ακόμη, οι ίνες αυτές είναι κατάλληλες και για υψηλά επίπεδα μόλυνσης και έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πολύ βρώμικα δείγματα.

Ωστόσο, ένα μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι αποτελεί μια τεχνική ισορροπίας. Η εκχύλιση κάθε συστατικού είναι διαφορετική και γι'αυτό είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση καθενός από αυτά. Επιπλέον, οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις των υδάτινων δειγμάτων θα μπορούσε να μεταβάλλει την ισορροπία εκχύλισης και κατά συνέπεια την αποδοτικότητά της [19]. Τέλος, ένα ακόμη μειονέκτημα της μεθόδου είναι ο χρόνος που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η ρόφηση των συστατικών στην ίνα [20].

3.2.6 Μεθοδολογία μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME) για τον προσδιορισμό των BTEX και MTBE

Η μεθοδολογία που χρησιμοποιείται στη συνέχεια για το στάδιο προετοιμασίας των υδάτινων δειγμάτων για τον προσδιορισμό των BTEX και του MTBE που περιέχουν, βασίζεται στην εφαρμογή της τεχνικής SPME. Η ίνα που χρησιμοποιείται είναι της Supelco (SPME fiber assembly 100 μm Polydimethylsiloxane coating for manual holder, red). Η διαδικασία που ακολουθείται είναι:

- 1. μεταφέρονται 4 ml δείγματος στο χρησιμοποιούμενο για την ανάλυση δοχείο
- προστίθεται 1gr NaCl το οποίο έχει προηγουμένως τοποθετηθεί στον φούρνο στους 250 °C για μία νύχτα.
- 3. εισάγεται μαγνητικός αναδευτήρας στο δοχείο
- τοποθετείται η ίνα στο δοχείο κλειστή (ίνα μέσα στη βελόνα) έτσι ώστε κατά την διαδικασία απορρόφησης η ίνα να μην έρχεται σε επαφή με το διάλυμα
- 5. τοποθετείται το σύστημα ίνα-δοχείο στο λουτρό θερμοστάτησης (20 °C)
- 6. εξάγεται η ίνα ώστε να αρχίσει η απορρόφηση η οποία διαρκεί 10 min
- μετά την ολοκλήρωση του σταδίου απορρόφησης εισάγεται η ίνα στη βελόνα και εξέρχεται από το δοχείο που περιέχει το διάλυμα, οπότε η ίνα είναι έτοιμη για το στάδιο της ανάλυσης στο GC

3.2.7 Χρωματογραφική ανάλυση, χρήση και θεωρία

Η αέρια χρωματογραφία (GC) ήταν μία από τις πρώτες τεχνικές χρωματογραφικού διαχωρισμού που αναπτύχθηκε, η οποία ακόμη και σήμερα δεν έχει χάσει την υπεροχή της. Η δημοτικότητά της οφείλεται στον συνδυασμό της πολύ υψηλής εκλεκτικότητας και ικανότητας διαχωρισμού, της καλής ακρίβειας, της ευρείας κλίμακας δυναμικής συγκέντρωσης και της υψηλής ευαισθησίας που παρουσιάζει. Η αέρια χρωματογραφία παραμένει μία αναπτυσσόμενη τεχνική μέτρησης με μεγάλη επιρροή σε καινοτόμες εφαρμογές, περιλαμβάνοντας την ανάλυση οργανικών συστατικών που προκαλούν ρύπανση όπως είναι τα πολυχλωριωμένα αλκάνια (polychlorinated alkanes, PCAs) και οι πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (polybrominated diphenylethers, PBDEs). Επίσης, εφαρμογή της αέριας χρωματογραφίας αποτελεί και ο προσδιορισμός συστατικών που ρυπαίνουν το περιβάλλον, όπως είναι οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) π.χ τα BTEXs τα οποία προέρχονται από δημοτικά απόβλητα και από διαρροές πετρελαίου, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), οι πολυχλωριωμένες διβενζο-p-διοξίνες, τα φουράνια (PCDD/Fs) και τα μικροβιοκτόνα [20].

3.2.8 Θεωρία της αέριας χρωματογραφίας

Η αέρια χρωματογραφία είναι μία μέθοδος συνεχόμενου χημικού διαχωρισμού ενός ή περισσοτέρων ξεχωριστών ενώσεων μεταξύ δύο φάσεων. Η μία φάση παραμένει ακίνητη (stationary phase) και η άλλη η κινητή φάση (αέριο μεταφοράς, carrier gas) ρέει πάνω από τη στατική φάση. Τα συστατικά εισέρχονται στη στατική φάση ταυτόχρονα από τον εισαγωγέα αλλά κινούνται με διαφορετικούς ρυθμούς κατά μήκος της. Όσο χαμηλότερη είναι η πίεση ατμών ενός συστατικού (υψηλότερο σημείο βρασμού) τόσο περισσότερο θα παραμείνει το συστατικό στη στατική φάση. Ο χρόνος που παραμένει κάθε συστατικό στην στατική φάση εξαρτάται από δύο παράγοντες: από την πίεση ατμών του συστατικού και την διαλυτότητά του στη στατική φάση. Αυτά τα συστατικά στη συνέχεια ανιχνεύονται στο τέλος της στήλης. Η γραφική παράσταση της απόκρισης του ανιχνευτή στην έξοδο συναρτήσει του χρόνου δίνει το χρωματογράφημα.

Οι χρόνοι απόκρισης μπορούν να μειωθούν αυξάνοντας τη θερμοκρασία του φούρνου του αέριου χρωματογράφου. Οι αέριοι χρωματογράφοι μπορούν να λειτουργούν ισοθερμικά (με σταθερή τη θερμοκρασία) για το διαχωρισμό συστατικών με σημεία βρασμού στενού εύρους. Αν όμως απαιτείται διαχωρισμός ενώσεων χαμηλών και υψηλών σημείων βρασμού χρησιμοποιείται προγραμματισμός θερμοκρασίας (αύξηση της θερμοκρασίας της στήλης με βάση προκαθορισμένο πρόγραμμα).

Ως χρόνος συγκράτησης ορίζεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε να εμφανιστεί διάκριτη κορυφή από την αρχή της εισαγωγής του δείγματος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση συστατικών σε μίγματα. Ο χρόνος συγκράτησης είναι χαρακτηριστικός για μία ένωση για συγκεκριμένη στατική φάση και σε δοσμένη θερμοκρασία και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση ενώσεων που βρίσκονται σε ένα μίγμα.

81

Η στατική φάση είναι η παράμετρος που επηρεάζει περισσότερο τη στήλη καθώς προσδιορίζει τον τελικό διαχωρισμό και έχει επίδραση στη χωρητικότητα του δείγματος και το χρόνο ανάλυσης. Θα έλεγε κανείς ότι αυτό που ισχύει είναι: «τα όμοια διαλύουν τα όμοια». Με άλλα λόγια, αν κάποιος έχει να διαχωρίσει μη πολικούς υδρογονάνθρακες πρέπει να χρησιμοποιήσει μη πολική φάση. Με περισσότερες πολικές ενώσεις όπως αλκοόλες, απαιτείται πολική φάση [9]. Στον Πίνακα 17 παρατίθεται η ταξινόμηση των ενώσεων με βάση την πολικότητα σε αντιστοιχία με την πολικότητα των υγρών στατικών φάσεων.

Πίνακας 17: Πολικότητα υγρών στατικών φάσεων συναρτήσει της πολικότητας των ενώσεων [37]

| Ι:Μη πολικές | ΙΙ:Μέσης πολικότητας |
|------------------------------|--------------------------|
| Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες | Αιθέρες |
| Αλκένια | Κετόνες |
| Αρωματικοί υδρογονάνθρακες | Αλδεΰδες |
| Αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες | Εστέρες |
| Μερκαπτάνες | Τριτοταγείς αμίνες |
| Σουλφίδια | Νιτροενώσεις (χωρίς α-Η) |
| Διθειάνθρακας | Νιτρίλια (χωρίς α-Η) |
| ΙΙΙ:Πολικές | ΙV:Υψηλής πολικότητας |
| Αλκοόλες | Πολυυδροξυαλκοόλες |
| Καρβοξυλικά οξέα | Αμινοαλκοόλες |
| Φαινόλες | Υδροξυοξέα |
| α-ταγείς και β-ταγείς αμίνες | Πολυπρωτικά οξέα |
| Οξίμες | Πολυφαινόλες |
| Νιτροενώσεις (με α-Η) | |
| Νιτρίλια (με α-Η) | |

Ανάλογα, λοιπόν, με την πολικότητα των συστατικών των οποίων είναι επιθυμητός ο διαχωρισμός, επιλέγεται και η στήλη που θα χρησιμοποιηθεί στην αέρια χρωματογραφία. Η ΕΡΑ έχει αναπτύξει την μέθοδο 8260 B [26] για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών BTEXs με χρήση αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μαζών.

3.2.9 Συνθήκες της αέριας χρωματογραφίας για την ανάλυση των BTEX και MTBE

Μετά την εφαρμογή της τεχνικής SPME για την προετοιμασία των δειγμάτων που πρόκειται να αναλυθούν η ίνα (με προσροφημένα τα συστατικά BTEX και MTBE) είναι έτοιμη να εισέλθει στον αέριο χρωματογράφο για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι:

- 1. τοποθετείται η ίνα στο GC για το στάδιο της εκρόφησης και ανάλυσης
- 2. η διαδικασία της εκρόφησης διαρκεί 5 min, κατόπιν η ίνα αφαιρείται από τον εισαγωγέα του GC. (η είσοδος και η έξοδος της ίνας στον εισαγωγέα γίνεται με την ίνα κλειστή, δηλαδή εισάγεται η ίνα κλειστή και στη συνέχεια εξέρχεται ώστε να αρχίσει η ανάλυση με ταυτόχρονη εκκίνηση της λειτουργίας ανάλυσης-εντολή run)

Η ανάλυση πραγματοποιείται σε αέριο χρωματογράφο (Perkin Elmer 8700) Σχήμα 22 με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) ο οποίος συνδέεται με υπολογιστή όπου γίνεται χρήση του λογισμικού Millenium για την λήψη των χρωματογραφημάτων. Η στήλη που χρησιμοποιείται είναι η CP-SIL 5 CB-MS (30 x 0,32 x 0,25).



Σχήμα 22: Αέριος Χρωματογράφος Perkin Elmer 8700

Οι συνθήκες ανάλυσης είναι (μέθοδος 0 BTEX_H2O):

- θερμοκρασία εισαγωγέα: 250 °C
- θερμοκρασία ανιχνευτή: 300 °C
- Αρχική θερμοκρασία: 35 °C
- Ρυθμός ανόδου: 5 °C/min
- Τελική θερμοκρασία: 300 °C
- Χρόνος παραμονής: 10 min

- Πίεση (carrier 2): 8 psi
- Αρχικά splitless και split στα 8 min (1/20)

Ένα τυπικό χρωματογράφημα με τις ανωτέρω συνθήκες είναι το ακόλουθο Σχήμα 23:



Σχήμα 23: Χρωματογράφημα των ΜΤΒΕ-ΒΤΕΧ με τη μέθοδο SPME/GC

Οι αποκρίσεις των συστατικών είναι:

- MTBE, στα 1,9 min
- Βενζόλιο, στα 2,5 min
- Τολουόλιο, στα 3,5 min
- Αιθυλ-βενζόλιο, στα 5,1 min
- p-ξυλόλιο, στα 5,3 min
- ο-ξυλόλιο, στα 5,8 min

3.2.10 Ποσοτικός προσδιορισμός των ΜΤΒΕ και ΒΤΕΧ με χρήση GC

Το εμβαδόν (επιφάνεια) μιας χρωματογραφικής κορυφής υπό ορισμένες προϋποθέσεις είναι ανάλογο της ποσότητας ενός συστατικού και χρησιμοποιείται για τη χάραξη της καμπύλης αναφοράς. Εάν ο ανιχνευτής αποκρίνεται πανομοιότυπα σε όλα τα συστατικά ενός μείγματος ουσιών, οι σχετικές επιφάνειες των κορυφών είναι ίσες με τις αντίστοιχες σχετικές ποσότητες των συστατικών. Συχνά όμως αυτό δε συμβαίνει και η ευαισθησία του ανιχνευτή είναι διαφορετική για διαφορετικές ενώσεις (η ευαισθησία ενός ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας εξαρτάται από τη φύση της ουσίας, η απόκριση ενός ανιχνευτή ιονισμού φλόγας ποικίλλει, ανάλογα με τον αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο της ουσίας κ.λ.π.). Επομένως, ισχύει:

$$C_x = F \cdot C_s / A_s \cdot A_x \quad (14)$$

όπου, C_x , η συγκέντρωση του συστατικού X C_s , η συγκέντρωση της ουσίας αναφοράς (πρότυπου) A_x , το εμβαδό της κορυφής του συστατικού X A_s , το εμβαδό της κορυφής του πρότυπου

F, ο παράγοντας αποκρίσεως διαφορετικός για κάθε συστατικό [37]

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των MTBE και BTEX έγινε χρήση του προγράμματος Millenium από όπου υπολογίστηκαν τα εμβαδά των συστατικών με σύστημα αυτόματης ολοκληρώσεως. Αρχικά έγινε ανάλυση των πρότυπων δειγμάτων γνωστής συγκέντρωσης για την κατασκευή καμπυλών βαθμονόμησης και στη συνέχεια των άγνωστων δειγμάτων.

3.2.11 Καμπύλη βαθμονόμησης των συστατικών ΜΤΒΕ και ΒΤΕΧ με τη μέθοδο SPME-GC

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης των συστατικών MTBE και BTEX. Για την κατασκευή των καμπύλων αυτών αναλύθηκαν πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκεντρώσεως σύμφωνα με τη μεθοδολογία των παραγράφων 3.2.6, 3.2.9 και 3.2.10. Στους ακόλουθους Πίνακες 18 και 19 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων και τα εμβαδά των χρωματογραφικών κορυφών των συστατικών MTBE και BTEX που λήφθηκαν κατά τη χρωματογραφική ανάλυση των διαλυμάτων. Οι τιμές αυτές στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των καμπύλων βαθμονόμησης των συστατικών MTBE και BTEX. Σχήματα 24 και 25.

Πίνακας 18: Συγκεντρώσεις και Εμβαδά των χρωματογραφικών κορυφών του συστατικού MTBE (SPME/GC)

| Συγκέντρωση (ppm) | Εμβαδό (ΜΤΒΕ) |
|-------------------|---------------|
| 0,555 | 3198 |
| 1,110 | 6000 |
| 0,111 | 560 |
| 0,555 | 2424 |
| 0,111 | 681 |
| 0,0111 | 226 |
| 0,011 | 200 |
| 0,889 | 5368 |
| 0,278 | 1783 |
| 0,555 | 3123 |
| 1,110 | 5377 |
| 2,22 | 10790 |
| 3,333 | 17772 |

Πίνακας 19: Συγκεντρώσεις και εμβαδά των χρωματογραφικών κορυφών των συστατικών BTEXs (SPME-GC).

| | Εμβαδό | | | | | | |
|-------------|----------|-----------|----------|-----------|------------|--|--|
| Συγκέντρωση | Ρανζάλιο | Τολουάλιο | Αιθυλ- | n Eulália | - K. 1 () | | |
| (ppm) | σενζυλιυ | 100000000 | βενζόλιο | ρ-ζυλολίο | υ-ςυλυλιο | | |
| 0,05 | | 1045 | 1605 | 2043 | 2482 | | |
| 1 | 2764 | 10281 | 23940 | 28616 | 50183 | | |
| 5 | 55376 | 184353 | 392170 | 446657 | 619544 | | |
| 25 | 731381 | 1626454 | 3125709 | 2704586 | 3942064 | | |
| 100 | 2960231 | 7350083 | 18408360 | 5659556 | 14839603 | | |



Σχήμα 24: Καμπύλη Βαθμονόμησης του συστατικού MTBE (SPME/GC)



Σχήμα 25: Καμπύλες Βαθμονόμησης των BTEXs (SPME/GC)

Στα Σχήματα 24 και 25 παρατίθενται οι τιμές R² και οι εξισώσεις (γραμμές τάσης) που εφαρμόζονται στη συνέχεια για την ποσοτικοποίηση των άγνωστων δειγμάτων. Οι εξισώσεις αυτές για κάθε συστατικό καθώς και τα όρια εφαρμογής τους δίνονται στον ακόλουθο Πίνακα 20:

| Συστατικό | Εξίσωση ποσοτικοποίησης | Όρια εφαρμογής (ppm) |
|------------------|----------------------------|----------------------|
| MTBE* | y=0,0002x-0,0176 | 0,011-85,1 |
| Βενζόλιο | y=3E-5x+1,6766 | 1-100 |
| Τολουόλιο | y=1E-5x+1,5437 | 0,05-100 |
| Αιθυλ-βενζόλιο** | y=8E-6x+0,8926 | 0,05-25 |
| p-ξυλόλιο** | y=9E-6x+0,5519 | 0,05-25 |
| ο-ξυλόλιο | y=7E-6x+0,1233 | 0,05-100 |

Πίνακας 20: Εξισώσεις ποσοτικοποίησης των BTEXs και όρια εφαρμογής τους (SPME-GC)

* Το ανώτερο όριο εφαρμογής 85,1 βρέθηκε με ανάλυση δείγματος της αυτής συγκέντρωσης και επαλήθευσής του ότι ικανοποιεί την εξίσωση ποσοτικοποίησης που λαμβάνουμε από την καμπύλη βαθμονόμησης του MTBE

** Οι εξισώσεις ποσοτικοποίησης των συστατικών αιθυλ-βενζολίου και pξυλολίου υπολογίστηκαν χωρίς να ληφθεί υπόψη η τελική συγκέντρωση των 100 ppm γιατί το σημείο αυτό παρέκλινε από τη γραμμικότητα των υπόλοιπων σημείων

3.2.12 Ποσοτικοποίηση των συστατικών MTBE και BTEXs άγνωστων δειγμάτων (SPME-GC)

Η ποσοτικοποίηση των άγνωστων δειγμάτων έγινε με ανάλυσή τους σύμφωνα με τη μεθοδολογία των παραγράφων 3.2.6, 3.2.9 και 3.2.10, υπολογισμό των εμβαδών των χρωματογραφικών κορυφών του κάθε συστατικού και στη συνέχεια χρήση των παραπάνω εξισώσεων ποσοτικοποίησης για την εύρεση της συγκέντρωσής τους. Τα αποτελέσματα που διεξήχθηκαν από την όλη διαδικασία παρατίθενται στους Πίνακες 21 και 22.

| | | Εμβαδό | | | | | | |
|-----------|--------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|--|--|
| | MTDE | | τ.) | Αιθυλ- | | | | |
| Δειγματα | MIBE | Βενζολίο | ΙΟΛΟυΟΛΙΟ | βενζολίο | ρ-ξυλολίο | ο-ξυλολίο | | |
| Δείγμα 1 | 3020 | _ | _ | | _ | | | |
| Δείγμα 2 | 1990 | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| Δείγμα 3 | 78129 | _ | _ | _ | _ | — | | |
| Δείγμα 4 | 418166 | _ | _ | _ | _ | — | | |
| Δείγμα 5 | 20918 | _ | _ | _ | — | — | | |
| Δείγμα 6 | 47078 | _ | _ | _ | — | — | | |
| Δείγμα 7 | 28978 | _ | _ | _ | _ | — | | |
| Δείγμα 8 | 2368 | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| Δείγμα 9 | 22986 | _ | _ | _ | _ | — | | |
| Δείγμα 10 | — | _ | — | _ | — | — | | |
| Δείγμα 11 | 309720 | 3472 | — | _ | — | — | | |
| Δείγμα 12 | — | | _ | | _ | _ | | |
| Δείγμα 13 | 401604 | | _ | | _ | _ | | |
| Δείγμα 14 | 20040 | 40608 | 38840 | 7567 | 161448 | 98818 | | |
| Δείγμα 15 | 28148 | 73916 | 8122 | | 707279 | 31471 | | |
| Δείγμα 16 | 87036 | 215318 | 620100 | — | 1330584 | 812067 | | |
| Δείγμα 17 | 3403 | _ | 5006 | _ | — | — | | |
| Δείγμα 18 | — | 67888 | 4218 | _ | — | — | | |
| Δείγμα 19 | _ | _ | _ | | _ | _ | | |

Πίνακας 21: Εμβαδά των συστατικών των άγνωστων δειγμάτων (SPME-GC)

| | | Συγκέντρωση (ppm) | | | | | | |
|-----------|------|-------------------|-----------|--------------------|-----------|-----------|--|--|
| Δείγματα | MTBE | Βενζόλιο | Τολουόλιο | Αιθυλ- βενζόλιο | ρ-ξυλόλιο | ο-ξυλόλιο | | |
| Δείγμα 1 | 0,6 | _ | _ | | _ | _ | | |
| Δείγμα 2 | 0,4 | _ | — | _ | — | — | | |
| Δείγμα 3 | 15,6 | _ | — | _ | — | — | | |
| Δείγμα 4 | 83,6 | — | — | _ | — | — | | |
| Δείγμα 5 | 4,2 | — | _ | | _ | — | | |
| Δείγμα 6 | 9,4 | — | _ | | _ | — | | |
| Δείγμα 7 | 5,8 | — | _ | | _ | — | | |
| Δείγμα 8 | 0,5 | — | _ | | _ | — | | |
| Δείγμα 9 | 4,6 | — | _ | | _ | — | | |
| Δείγμα 10 | — | — | — | — | — | — | | |
| Δείγμα 11 | 61,9 | 1,8 | — | - | — | — | | |
| Δείγμα 12 | — | — | — | - | — | — | | |
| Δείγμα 13 | 80,3 | _ | _ | — | — | — | | |
| Δείγμα 14 | 4,0 | 2,9 | 1,9 | 1,0 | 2,0 | 0,8 | | |
| Δείγμα 15 | 5,6 | 3,9 | 1,6 | _ | 6,9 | 0,3 | | |
| Δείγμα 16 | 17,4 | 8,1 | 7,7 | _ | 12,5 | 5,8 | | |
| Δείγμα 17 | 0,7 | _ | 1,6 | _ | _ | _ | | |
| Δείγμα 18 | — | 3,7 | 1,6 | _ | _ | _ | | |
| Δείγμα 19 | — | _ | — | — | — | — | | |

Πίνακας 22: Συγκεντρώσεις των συστατικών των άγνωστων δειγμάτων (SPME-GC)

3.2.13 Επαναληψιμότητα της μεθόδου SPME/GC

Η μελέτη της επαναληψιμότητας της μεθόδου έγινε όμοια με την παράγραφο 3.1.9. Δηλαδή, μερικά δείγματα αναλύθηκαν περισσότερες από μία φορές και στη συνέχεια για τα δείγματα αυτά υπολογίστηκε η σχετική τυπική απόκλιση % (RSD%). Οι επαναληπτικές μετρήσεις των δειγμάτων που αναλύθηκαν, καθώς και οι τιμές των RSD % που υπολογίσθηκαν βάσει των εξισώσεων (10), (11) και (12) παρατίθενται στους Πίνακες 23, 24, 25 και 26.

| | Εμβαδό | | | | | |
|-------------|--------|----------|-----------|--------------------|---------------|---------------|
| Δείγματα | MTBE | Βενζόλιο | Τολουόλιο | Αιθυλ- βενζόλιο | ρ- ξυλόλιο | ο- ξυλόλιο |
| Δείγμα 20 | 40368 | 10646 | 8405 | 29119 | 41555 | 61326 |
| Δείγμα 20_1 | 38569 | 10677 | 7997 | 30136 | 13274 | 62068 |
| Δείγμα 21 | — | 4374 | 15326 | 30428 | 31709 | 52090 |
| Δείγμα 21_1 | — | 4203 | 14623 | 28932 | 30264 | 51082 |
| Δείγμα 21_2 | — | 4213 | 14702 | 29003 | 29841 | 50113 |
| Δείγμα 21_3 | — | 4340 | 14552 | 28995 | 29964 | 49832 |
| Δείγμα 21_4 | — | 442 | 14070 | 29125 | 30011 | 50323 |
| Δείγμα 22 | 70291 | 40062 | 423660 | 875407 | 937954 | 1305710 |
| Δείγμα 22_1 | 69979 | 39235 | 418534 | 783201 | 856241 | 1272235 |
| Δείγμα 23 | 78870 | 36494 | 340233 | 653470 | 681377 | 1002399 |
| Δείγμα 23_1 | 76758 | 36412 | 336176 | 639370 | 666290 | 991833 |

Πίνακας 23: Εμβαδά των επαναληπτικών δειγμάτων (SPME/GC)

Πίνακας 24: Συγκεντρώσεις των επαναληπτικών δειγμάτων (SPME/GC)

| | Συγκέντρωση (ppm) | | | | | |
|-------------|-------------------|----------|-----------|--------------------|---------------|---------------|
| Δείγματα | MTBE | Βενζόλιο | Τολουόλιο | Αιθυλ- βενζόλιο | ρ- ξυλόλιο | ο- ξυλόλιο |
| Δείγμα 20 | 8,1 | 2,0 | 1,6 | 1,1 | 0,9 | 0,6 |
| Δείγμα 20_1 | 7,7 | 2,0 | 1,6 | 1,1 | 0,7 | 0,6 |
| Δείγμα 21 | _ | 1,8 | 1,7 | 1,1 | 0,8 | 0,5 |
| Δείγμα 21_1 | _ | 1,8 | 1,7 | 1,1 | 0,8 | 0,5 |
| Δείγμα 21_2 | — | 1,8 | 1,7 | 1,1 | 0,8 | 0,5 |
| Δείγμα 21_3 | — | 1,8 | 1,7 | 1,1 | 0,8 | 0,5 |
| Δείγμα 21_4 | — | 1,7 | 1,7 | 1,1 | 0,8 | 0,5 |
| Δείγμα 22 | 14,0 | 2,9 | 5,8 | 7,9 | 9,0 | 9,3 |
| Δείγμα 22_1 | 14,0 | 2,9 | 5,7 | 7,2 | 8,3 | 9,0 |
| Δείγμα 23 | 15,8 | 2,8 | 4,9 | 6,1 | 6,7 | 7,1 |
| Δείγμα 23_1 | 15,3 | 2,8 | 4,9 | 6,0 | 6,5 | 7,1 |

Πίνακας 25: Τιμές RSD% των συστατικών για κάθε επαναληπτικό δείγμα (SPME/GC)

| | | RSD % | | | | |
|-----------|------|----------|-----------|--------------------|---------------|---------------|
| Δείγματα | MTBE | Βενζόλιο | Τολουόλιο | Αιθυλ- βενζόλιο | ρ- ξυλόλιο | ο- ξυλόλιο |
| Δείγμα 20 | 3,2 | 0,0 | 0,2 | 0,5 | 22,5 | 0,7 |
| Δείγμα 21 | _ | 2,9 | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 1,3 |
| Δείγμα 22 | 0,3 | 0,6 | 0,6 | 6,9 | 6,0 | 1,8 |
| Δείγμα 23 | 1,9 | 0,1 | 0,6 | 1,3 | 1,5 | 0,7 |

| | RSD % | | | | | |
|-----------|-------|----------|-----------|--------------------|---------------|---------------|
| Δείγματα | MTBE | Βενζόλιο | Τολουόλιο | Αιθυλ- βενζόλιο | ρ- ξυλόλιο | ο- ξυλόλιο |
| Δείγμα 20 | 7,73 | 7,96 | 7,98 | 8 | 9,62 | 11,23 |
| Δείγμα 21 | _ | 7,97 | 7,97 | 8 | 9,62 | 12,04 |
| Δείγμα 22 | 7,47 | 7,92 | 7,81 | 7,74 | 7,69 | 7,67 |
| Δείγμα 23 | 7,41 | 7,93 | 7,84 | 7,79 | 7,77 | 7,75 |

Πίνακας 26: Αποδεκτές τιμές RSD% των συστατικών για κάθε επαναληπτικό δείγμα (SPME/GC)

Από τη σύγκριση των Πινάκων 25 και 26 προκύπτει το συμπέρασμα ότι η επαναληψιμότητα της μεθόδου είναι πάρα πολύ καλή αφού όλες οι τιμές των RSD % (πλην μίας) είναι πολύ χαμηλότερες από τις αποδεκτές τιμές RSD % που αποδεικνύουν την ύπαρξη καλής επαναληψιμότητας. Ακολουθούν τα χρωματογραφήματα κάποιων από τα επαναληπτικά δείγματα Σχήματα 26, 27 και 28.



Σχήμα 26: Χρωματογραφήματα δειγμάτων 21_1, 21_2, 21_3 (SPME-GC)



Σχήμα 27: Χρωματογραφήματα δειγμάτων 20, 20_1 (SPME-GC)



Σχήμα 28: Χρωματογραφήματα δειγμάτων 22, 22_1 (SPME-GC)

Οι χρόνοι απόκρισης των επαναληπτικών δειγμάτων 20 και 21 είναι διαφορετικοί (μεγαλύτεροι) διότι κατά την ανάλυσή τους στο GC χρησιμοποιήθηκε η στήλη SPB Octyl 60m.

3.3 Προσδιορισμός βενζολίου, τολουολίου, αιθυλ-βενζολίου, p- και ο-ξυλολίου (BTEX) με την τεχνική purge and trap (P&T) και χρήση αέριας χρωματογραφίας (GC)-φασματομετρίας μαζών (MS).

3.3.1 Γενικά για τη μεθοδολογία purge and trap (P&T)

Η μέθοδος purge & trap είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος προετοιμασίας δείγματος για ανάλυσή του στη συνέχεια με αέρια χρωματογραφία. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί με μεγάλη επιτυχία για τον προσδιορισμό των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)[30] σε νερό, απόβλητα και εδαφικά δείγματα [22].

Η συγκέντρωση των VOCs μπορεί να επιτευχθεί είτε μέσω δειγματοληψίας στατικού υπερκείμενου χώρου (static headspace) είτε δυναμικού υπερκείμενου χώρου (dynamic headspace). Τα μόρια των πτητικών ενώσεων στο δείγμα μεταφέρονται στο κενό πάνω από το δείγμα και επέρχεται ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης των συστατικών που βρίσκονται στην αέρια φάση και την υγρή φάση Σχήμα 29. Όταν επέλθει η ισορροπία, ένα μέρος του υπερκείμενου χώρου πάνω από το δείγμα εισάγεται στη στήλη του αέριου χρωματογράφου. Το σημαντικότερο πρόβλημα με τις τεχνικές στατικής φάσης είναι ότι η μήτρα του δείγματος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ισορροπία. Έτσι, οι αναλύσεις ενώσεων που εμφανίζουν μεγάλη διαλυτότητα στη μήτρα του δείγματος συνήθως παρουσιάζουν χαμηλή ευαισθησία σαν αποτέλεσμα της μήτρας. Επιπλέον, στην ανάλυση στατικού κενού παίρνει μέρος ένα ποσοστό των πτητικών, το οποίο επίσης επηρεάζει την ευαισθησία.

94



Σχήμα 29: Ισορροπία μεταξύ των συστατικών που βρίσκονται στην υγρή και αέρια φάση [47]

Η συγκέντρωση με purge and trap είναι μία τεχνική δυναμικού υπερκείμενου χώρου (dynamic headspace) που μειώνει την επιρροή της μήτρας και αυξάνει την ευαισθησία συγκριτικά με της τεχνικές στατικού κενού. Δείγματα που περιέχουν VOCs εισάγονται στο δοχείο καθαρισμού «purge vessel» και ένα αδρανές αέριο ρέει μέσω του δείγματος με σταθερή ροή για καθορισμένο χρόνο. Οι πτητικές ενώσεις παρασύρονται από το δείγμα στο κενό που βρίσκεται πάνω από το δείγμα από όπου μεταφέρονται και συγκεντρώνονται στην προσροφητική παγίδα. Αφού ολοκληρωθεί η διεργασία καθαρισμού, η παγίδα θερμαίνεται γρήγορα και το αέριο μεταφοράς ρέει μέσω της παγίδας με αντίστροφη ροή ώστε να εκροφήσει και να μεταφέρει τα προσροφημένα συστατικά στη στήλη του αέριου χρωματογράφου.

Οι τεχνικές P&T περιλαμβάνουν μια σειρά βημάτων τα οποία πρέπει να τηρούνται για να ληφθούν αποτελέσματα ακριβή και με δυνατότητα αναπαραγωγής. Αυτά είναι:

- Αναμονή (Standby): Κατά την κατάσταση αναμονής η ροή του αέριου καθαρισμού είναι σταματημένη, η παγίδα ψύχεται και το σύστημα είναι έτοιμο για την πραγματοποίηση μιας ανάλυσης. Το αέριο εκρόφησης (desorb gas) παρακάμπτει την παγίδα και εισέρχεται απευθείας στη στήλη του GC σαν αέριο μεταφοράς.
- 2. Καθαρισμός (υγρός) (Purge wet): Κατά το στάδιο του υγρού καθαρισμού το αέριο καθαρισμού διέρχεται μέσα από το δοχείο

καθαρισμού, απομακρύνει τα πτητικά συστατικά από το δείγμα και τα παρασύρει στην παγίδα προσρόφησης. Τα συστατικά συγκεντρώνονται στην παγίδα και το αέριο καθαρισμού εξέρχεται από την οπή καθαρισμού (purge vent). Η ροή του αερίου καθαρισμού είναι τυπικά 30-50 ml/min. Τα δείγματα συνήθως καθαρίζονται για 10-15 min. Κατά το στάδιο καθαρισμού το αέριο εκρόφησης οδηγείται απευθείας στη στήλη.

- 3. Καθαρισμός (ξηρός) (Purge dry): Κατά το στάδιο του υγρού καθαρισμού, μία μεγάλη ποσότητα νερού απομακρύνεται από το δείγμα και συλλέγεται στην παγίδα. Το στάδιο ξηρού καθαρισμού απομακρύνει την περίσσεια νερού που συσσωρεύθηκε. Κατά το στάδιο αυτό το αέριο καθαρισμού παρακάμπτει το δοχείο καθαρισμού και οδηγείται στην παγίδα. Το ξηρό αέριο καθαρισμού απομακρύνει το νερό και το μεταφέρει έξω από την οπή εξόδου. Το αέριο εκρόφησης οδηγείται στη στήλη του GC. Μόνο παγίδες που έχουν ενσωματωμένα υδροφοβικά προσροφητικά υλικά μπορούν να υποστούν αυτό το στάδιο του ξηρού καθαρισμού.
- 4. Προθέρμανση εκρόφησης (Desorb preheat): Όταν τα συστατικά έχουν παγιδευτεί και το νερό έχει απομακρυνθεί, η ροή του αερίου καθαρισμού σταματά. Κατά τη στατική αυτή περίοδο η παγίδα θερμαίνεται γρήγορα μέχρι να γίνει περίπου 5 °C μικρότερη από την θερμοκρασία εκρόφησης των υλικών εκρόφησης που χρησιμοποιείται. Το στάδιο αυτό εξατμίζει ομοιόμορφα το δείγμα ώστε να σχηματιστεί μία στενή δέσμη δείγματος και μία πιο αποτελεσματική μεταφορά του στη στήλη του GC. Το αέριο εκρόφησης οδηγείται στη στήλη του GC.
- 5. Εκρόφηση (Desorb): Όταν η θερμοκρασία φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία προθέρμανσης η βαλβίδα της συσκευής purge and trap περιστρέφεται. Αυτό κατευθύνει το αέριο εκρόφησης σε αντίθετη ροή μέσω της παγίδας προσρόφησης και μεταφορά των συστατικών με μία λεπτή δέσμη στο σύστημα του GC. Ενώ πραγματοποιείται η μεταφορά των συστατικών του δείγματος, η παγίδα θερμαίνεται μέχρι να φτάσει την τελική επιθυμητή θερμοκρασία εκρόφησης (180-250 °C). Ο ρυθμός ροής του αερίου εκρόφησης πρέπει να είναι αρκετά υψηλός ώστε να εξασφαλίζει την παραμονή του δείγματος στη στενή δέσμη κατά τη

μεταφορά του στη στήλη του GC. Ο βέλτιστος ρυθμός ροής για ένα σύστημα P&T είναι > 20 ml/min.

6. Θέρμανση παγίδας (Trap Bake): Μετά το στάδιο εκρόφησης η παγίδα θερμαίνεται με ροή αερίου ώστε να απομακρυνθούν οποιαδήποτε υπολειμματικά συστατικά από την παγίδα και έτσι προετοιμάζεται για την επόμενη χρήση της. Αυτό το στάδιο γενικά διαρκεί 6-10 min και τυπικές θερμοκρασίες είναι 10-20 °C πάνω από τη θερμοκρασία εκρόφησης. Για να αποφευχθεί η φθορά των προσροφητικών υλικών δεν πρέπει η θερμοκρασία αυτή να υπερβεί την μέγιστη επιτρεπόμενη θερμοκρασία της παγίδας [47].

Πολύ σημαντικό ρόλο στην αποδοτικότητα της μεθόδου παίζει η επιλογή της καταλληλότερης παγίδας ανάλογα με τα συστατικά που είναι επιθυμητό να προσδιοριστούν. Στην παγίδα χρησιμοποιούνται προσροφητικά υλικά τα οποία κατακρατούν (παγιδεύουν) τα VOCs. Τα υλικά αυτά πρέπει να είναι ικανά να συγκρατούν ενώσεις κατά τη διάρκεια όλης της διαδικασίας καθαρισμού και στη συνέχεια να τα ελευθερώνουν γρήγορα κατά το στάδιο εκρόφησης. Κάθε προσροφητικό υλικό έχει μία καθορισμένη ικανότητα παγίδευσης για συγκεκριμένες ενώσεις. Έτσι, η παγίδα μπορεί να αποτελείται από διαφορετικά στρώματα προσροφητικών υλικών. Το ασθενέστερο υλικό τοποθετείται στο άκρο του σημείου εισαγωγής (inlet end) της παγίδας, έπειτα το αμέσως ισχυρότερο υλικό και ούτω καθεξής. Οι περισσότερο πτητικές ενώσεις διέρχονται μέσω των ασθενέστερων προσροφητικών υλικών και συγκρατούνται από τα ασθενέστερα υλικά και δεν φθάνουν ποτέ στα ισχυρότερα (από τα οποία θα ήταν πολύ δύσκολο να εκροφηθούν). Τέτοια προσροφητικά υλικά είναι:

Προσροφητικό Tenax: Αυτό το προσροφητικό είναι άριστο για την παγίδευση μη πολικών ενώσεων και είναι υδροφοβικό οπότε δεν συγκρατεί νερό. Ωστόσο, έχει κάποια μειονεκτήματα. Οι πολύ πτητικές ενώσεις δεν συγκρατούνται καλά και πρέπει να παγιδευτούν σε ένα ισχυρότερο προσροφητικό υλικό. Επιπρόσθετα, οι πολικές ενώσεις όπως είναι οι αλκοόλες συγκρατούνται ασθενώς σε αυτό το προσροφητικό. Επίσης, παρουσιάζει περιορισμένη θερμική σταθερότητα (λειτουργεί άψογα σε θερμοκρασίες < 200 °C).

97

Silica gel: Είναι ισχυρότερο προσροφητικό υλικό από το Tenax. Συνήθως χρησιμοποιείται μαζί με το προσροφητικό Tenax σαν παγίδα για πτητικά οργανικά συστατικά που προκαλούν μόλυνση. Είναι ένα εξαιρετικό υλικό παγίδευσης για πολικές και πολύ πτητικές ενώσεις οι οποίες είναι αέρια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ωστόσο, το silica gel είναι πολύ υδροφιλικό υλικό και συγκρατεί μεγάλες ποσότητες νερού.

Ενεργός άνθρακας καρύδας (coconut charcoal): Είναι ένα ακόμη ισχυρό προσροφητικό υλικό. Συνήθως χρησιμοποιείται σε σειρά μετά το silica gel για την παγίδευση πολύ πτητικών ενώσεων που μπορεί να διαπεράσουν το gel. Ο ενεργός άνθρακας καρύδας είναι υδροφοβικό και δεν συγκρατεί σημαντικές ποσότητες νερού. Ωστόσο, παγιδεύει το διοξείδιο του άνθρακα που υπάρχει στο δείγμα και έχει αναφερθεί ότι ο ενεργός άνθρακας είναι πηγή CO₂ [1] το οποίο μπορεί να παρεμβάλλεται στην ποσοτικοποίηση των ενώσεων που εκλούονται νωρίς όταν χρησιμοποιούνται συστήματα GC/MS.

 Προσροφητικό Carbopack: Είναι ένα εναλλακτικό προσροφητικό του Tenax. Υπάρχει διαθέσιμο σε πολλά μεγέθη πόρων και είναι αποτελεσματικό στην παγίδευση πτητικών οργανικών στον ίδιο βαθμό όπως το Tenax. Το Carbopack είναι υδροφοβικό και έχει εξαιρετική θερμική σταθερότητα, γεγονός που το καθιστά ιδανικό για τις τεχνικές purge and trap. Οι ισχυρά πτητικές ενώσεις δεν συγκρατούνται επαρκώς από το υλικό αυτό και πρέπει να παγιδευτούν σε ένα ισχυρότερο όπως είναι τα «κόσκινα μοριακού άνθρακα» (carbon molecular sieves).

Carboxen-1000: Είναι ένα ισχυρό προσροφητικό υλικό σχεδιασμένο να χρησιμοποιείται ως το ενδότατο στρώμα στην παγίδα. Αυτό το υλικό παγιδεύει ενώσεις Freon, αέρια και ελαφρούς υδρογονάνθρακες. Είναι σταθερό σε θερμοκρασίες 300 °C. Η μόνη του αδυναμία είναι η εκρόφηση του CO₂ που μπορεί να παρεμβάλλεται στις ενώσεις που εκλούονται νωρίς [47].

Με συνδυασμό των παραπάνω προσροφητικών υλικών έχουν κατασκευαστεί οι διάφοροι τύποι παγίδων. Στον Πίνακα 27 που ακολουθεί παρατίθενται η σύσταση και τα χαρακτηριστικά των παγίδων αυτών.

98

| Περιγραφή | Ονομασία Παγίδας | Dry Purge | Preheat (°C) | Desorb (°C) | Bake (°C) |
|--|-------------------------------|-----------|-----------------------|------------------|------------|
| 24cmTenax® | Α | yes | 175 | 180 | 200 |
| 15cm Tenax®/8cm silica gel | В | no | 175 | 180 | 200 |
| 8cm Tenax®/7.7cm silica gel/7.7cm charcoal | C | no | 175 | 180 | 200 |
| 16cm Tenax®/7.7cm charcoal | D | yes | 175 | 180 | 200 |
| 1cm OV*-1/7.7cm Tenax*/7.7cm silica gel/ | E | no | 175 | 180 | 200 |
| 7.7cm charcoal | | 223-22 | 10.000000 San 1960 | NARONA Marine | 572 L 4255 |
| 1cm OV®-1/15cm Tenax®/7.7cm silica gel | F | no | 175 | 180 | 200 |
| 1cm OV*-1/ 23cm Tenax* | G | yes | 245 | 250 | 260 |
| 7.6cm Carbopack® B/1.3cm Carbosieve® S-III | Н | yes | 245 | 250 | 260 |
| 8.5cm Carbopack® C/10cm Carbopack® B/ | I (Vocarb ^{**} 4000) | yes | 245 | 250 | 260 |
| 6cm Carboxen® 1000/1cm Carboxen® 1001 | 18 A. | 1504 | | | |
| 7.7cm Carbopack* C/1.2cm Carbopack* B | J (BTEXTRAP") | yes | 245 | 250 | 260 |
| 10cm Carbopack® B/6cm Carboxen® 1000/ | K (Vocarb ^{**} 3000) | yes | 245 | 250 | 260 |
| 1 cm Carboxen* 1001 | 18 - N | 13.94 | | | |

3.3.2 Προβλήματα που σχετίζονται με τις συσκευές purge and trap

Το πιο συνηθισμένο πρόβλημα στην ανάλυση των VOCs είναι το νερό που περιέχεται στο δείγμα [47]. Καθώς τα VOCs απομακρύνονται από το υδάτινο δείγμα με το αέριο καθαρισμού, ταυτόχρονα (μαζί με τα VOCs) μεταφέρεται και μια ποσότητα νερού η οποία παγιδεύεται στην παγίδα. Η ποσότητα του νερού εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία του δείγματος και είναι περίπου 10μl για δείγματα που αναλύονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αυξανόμενη σε > 100 μl στους 95 °C [22]. Η παρουσία του νερού δεν επηρεάζει το σύστημα P&T αλλά το σύστημα του GC και του ανιχνευτή [47, 22]. Μερικά από τα προβλήματα που προκαλεί είναι [22]:

- Μείωση της ικανότητας διαχωρισμού της στήλης, κυρίως για τα συστατικά που εκλούονται νωρίς
- Καταστολή της απόκρισης του ανιχνευτή φωτοϊονισμού
- Μείωση της επίδοσης του αγωγού αντίδρασης στον ανιχνευτή ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας
- Υψηλότερα όρια ανίχνευσης για το φασματόμετρο μάζας
- Φθορά της πηγής ιόντων στο φασματόμετρο μάζας
- Κακή ποιότητα κενού στο φασματόμετρο μάζας
- Μεταβολή των προφίλ των ιόντων στους ανιχνευτές παγίδευσης ιόντων

Για την ελαχιστοποίηση της ποσότητας του νερού που μεταφέρεται στην παγίδα προτιμάται η χρήση παγίδων που περιέχουν υδροφοβικά προσροφητικά υλικά. Επίσης, η λειτουργία του σταδίου purge dry μπορεί να βοηθήσει στην επίτευξη αυτού του στόχου. Επιπλέον σήμερα, πολλές συσκευές P&T χρησιμοποιούν δοχεία καθαρισμού των 25ml ενώ το δείγμα που αναλύεται είναι 5-10ml, με αποτέλεσμα το νερό να συμπυκνώνεται στα εσωτερικά τοιχώματα του δοχείου, μειώνοντας έτσι την ποσότητα της υγρασίας που εισέρχεται στην παγίδα.

Ένα ακόμη συνηθισμένο πρόβλημα που εμφανίζεται στα συστήματα P&T είναι η μειωμένη ευαισθησία η οποία προκαλείται από διαρροές ή ενεργά μέρη (active sites) του συστήματος. Η μειωμένη ευαισθησία για όλες τις ενώσεις συνήθως αποδεικνύει την ύπαρξη διαρροής. Αυτή μπορεί να βρεθεί με τη χρήση ενός ανιχνευτή διαρροής. Από την άλλη, η μειωμένη ευαισθησία συγκεκριμένων ενώσεων συνήθως δείχνει την παρουσία ενεργών μερών στο σύστημα. Για παράδειγμα η φτωχή απόκριση του βρωμοφορμίου είναι ένας καλός δείκτης ενεργών μερών στο σύστημα P&T ή στη γραμμή μεταφοράς. Για τη μείωση ή την ελαχιστοποίηση των πηγών ενεργότητας πρέπει καθαριστούν ή να αντικατασταθούν πηγές να 01 μόλυνσης, συμπεριλαμβανομένων των εσωτερικών γραμμών αερίου και της γραμμής μεταφοράς.

Ακόμη ένα πρόβλημα που εμφανίζεται στα συστήματα P&T είναι η εμφάνιση κορυφών (ghost peaks) οι οποίες προέρχονται από τη μεταφορά συστατικών που κατακρατούνται στο σύστημα P&T. Αυτό το πρόβλημα παρατηρείται κυρίως κατά την ανάλυση των TPH επειδή τα δείγματα αυτά περιέχουν συστατικά πολύ υψηλού μοριακού βάρους. Αν ο κλίβανος και η γραμμή μεταφοράς είναι ρυθμισμένα σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα συστατικά υψηλού μοριακού βάρους συμπυκνώνονται στη γραμμή μεταφοράς είναι στη συνέχεια μεταφέρονται σταδιακά στη στήλη του GC. Για να αποφευχθούν αυτές οι κορυφές θα πρέπει να αυξηθεί η θερμοκρασία τόσο ώστε τα υπολείμματα αυτά να απομακρυνθούν. Μία άλλη πηγή των κορυφών (ghost peaks) αυτών αποτελεί και η μόλυνση ή η αποσύνθεση των προσροφητικών υλικών. Για παράδειγμα το υλικό Tenax μπορεί να αποσυντεθεί σε τολουόλιο, βενζόλιο, στυρένιο, ναφθαλένιο και άλλες αρωματικές ενώσεις όταν υπερθερμανθεί. Για την αποφυγή αυτού του προβλήματος η παγίδα που περιέχει το υλικό Tenax δεν θα πρέπει να εκτεθεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 200 °C.

Επίσης ένα πρόβλημα που εμφανίζεται κυρίως κατά την ανάλυση των VOCs με τις μεθόδους P&T είναι η δημιουργία ανοιχτών κορυφών (broad peaks). Αυτές μπορεί να οφείλονται είτε στη φτωχή μεταφορά δείγματος από το P&T στο GC είτε στο νεκρό όγκο (dead volume) μέσα στο σύστημα. Για να αποφευχθεί αυτό θα πρέπει η δέσμη του δείγματος που εισέρχεται στο GC να είναι όσο το δυνατό στενότερη. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση του σταδίου προθέρμανσης της παγίδας, τη χρήση μιας δεύτερης τεχνικής ψυχρής παγίδευσης (cryofocusing, subambient cooling) [47] και τη ρύθμιση του ρυθμού ροής εκρόφησης στα 20-30 ml/min [47, 10].

3.3.3 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα της μεθόδου P&T

Η μέθοδος purge and trap είναι η πιο αποδοτική μέθοδος στην ανάκτηση και ποσοτικοποίηση συστατικών που περιέχονται σε μικροποσότητες σε υδάτινα δείγματα. Αποτελεί μία μέθοδο προετοιμασίας του δείγματος μαζί με τις LLE και SPME η οποία όμως παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι των άλλων τα οποία είναι:

- Υπάρχει δυνατότητα εισαγωγής μεγάλης ποσότητας δείγματος (5 ml συγκριτικά με το 1 μl που χρησιμοποιείται σε άλλες μεθόδους)
- Απαιτεί μικρότερο χρόνο ανάλυσης γιατί όλα τα συστατικά που αναλύονται είναι πτητικά
- Παρέχει ένα καθαρό δείγμα απαλλαγμένο από τυχόν ακαθαρσίες της μήτρας
 [11]
- Προτιμάται για την ανάλυση των VOCs γιατί παρέχει μεγάλη γραμμική δυναμική κλίμακα και είναι πολύ ευαίσθητη στην ανίχνευση αλογονανθράκων και υδρογονανθράκων [30].
- Εμφανίζει υψηλή ευαισθησία, ικανότητα αναπαραγωγής και ακρίβεια [6]
- Εμφανίζει τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης έναντι των άλλων μεθόδων που φτάνουν τα 0,001-0,04 μg/l [13, 33]
- Υπάρχει δυνατότητα αυτοματοποίησης της διεργασίας
 απομόνωσης/συγκέντρωσης και διαχωρισμού χωρίς απώλειες στην ακρίβεια

Πέρα όμως από τα πλεονεκτήματα, η μέθοδος παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα όπως είναι το υψηλότερο κόστος επένδυσης και τα προβλήματα διαρροής και μεταφοράς (carry-over) εναπομεινάντων συστατικών στο σύστημα P&T όπως προαναφέρθηκε [11].

3.3.4 Μεθοδολογία purge and trap (P&T) για τον προσδιορισμό των BTEX

Στο εργαστήριο η συσκευή purge & trap που χρησιμοποιείται για την ανάλυση των δειγμάτων είναι η O.I. Analytical 4460 A (Σχήμα 30) και η παγίδα που έχει επιλεγεί για τον προσδιορισμό των BTEX είναι η J (BTEXTRAPTM) [51], Carbopack C&B, της Supelco με Cat. No. 21145. Οι προτεινόμενες συνθήκες λειτουργίας για την παγίδα αυτή είναι οι ακόλουθες που παρατίθενται στον Πίνακας 28:

Πίνακας 28: Συνιστάμενες συνθήκες λειτουργίας για την παγίδα J (BTEXTRAPTM) [17]

| Συνιστάμενες συνθήκες λειτουργίας | | | | | | |
|-----------------------------------|-------|--------------|--|--|--|--|
| Θερμοκρασία (°C)/ Χρόνος (min) | | | | | | |
| Desorb | Bake | Precondition | | | | |
| 250/6 | 260/4 | 270/60 | | | | |



Σχήμα 30: Συσκευή Purge & Trap 4460A

Τα διαδοχικά στάδια από τα οποία περνάει η συσκευή P&T είναι:

- 1. standby
- 2. purge ready
- 3. dry purge
- 4. purge complete
- 5. desorb ready
- 6. desorb preheat
- 7. desorb
- 8. bake

Πιο συγκεκριμένα τα βήματα που ακολουθούνται για την πραγματοποίηση μιας ανάλυσης είναι:

- Ρύθμιση του χρόνου που θα διαρκέσει το στάδιο purge, 10 min
- Ρύθμιση του χρόνου που θα διαρκέσει το στάδιο dry purge, 3 min
- Ρύθμιση του χρόνου που θα διαρκέσει το στάδιο desorb, 6 min
- Ρύθμιση του χρόνου που θα διαρκέσει το στάδιο bake, 4 min
- Ρύθμιση της θερμοκρασίας της παγίδας κατά το στάδιο purge, 40 °C
- Ρύθμιση της θερμοκρασίας της παγίδας κατά το στάδιο desorb preheat, 245 °C
- Ρύθμιση της θερμοκρασίας της παγίδας κατά το στάδιο desorb, 250 °C
- Ρύθμιση της θερμοκρασίας της γραμμής μεταφοράς, 160 °C
- Ρύθμιση της θερμοκρασίας της παγίδας κατά το στάδιο bake, 260 °C
- Μεταφορά 5 ml του προς ανάλυση δείγματος στο δοχείο καθαρισμού με ειδική σύριγγα (αφού πρώτα ανάψει η ένδειξη purge ready)
- Εκκίνηση της ανάλυσης
- Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης το p&t θα περάσει από όλα τα παραπάνω διαδοχικά στάδια (1-8) μέχρι να γίνει πάλι purge ready, όπου το όργανο είναι έτοιμο για την επόμενη ανάλυση.

Μετά το τέλος της κάθε ανάλυσης το δοχείο καθαρισμού ξεπλένεται ώστε να απομακρύνονται τυχόν υπολείμματα του προηγούμενου δείγματος. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με προσθήκη 6-7 ml απιονισμένου νερού και επαναλαμβάνεται 6-7 φορές.

Το αέριο που χρησιμοποιείται είναι το ήλιο και η ροή του κατά το στάδιο του purge είναι 46 ml/min, ενώ κατά το στάδιο του bake είναι 53 ml/min.

Όταν το όργανο έχει να χρησιμοποιηθεί αρκετό καιρό πριν από την ανάλυση των δειγμάτων η παγίδα προετοιμάζεται κατάλληλα. Η προετοιμασία της γίνεται ενεργοποιώντας το στάδιο καθαρισμού της bake στους 270 °C και για 60 min. Επίσης, κάθε μέρα πριν ξεκινήσουν οι αναλύσεις γίνεται ένας καθαρισμός της παγίδας με το στάδιο bake στους 260 °C και για 10 min όπως παραπάνω με μόνη διαφορά τις τιμές θερμοκρασίας και χρόνου.

3.3.5 Αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας (GC/MS)

Στις μέρες μας, οι συνηθέστερες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πολύπλοκων μειγμάτων οργανικών ενώσεων είναι οι συνδυασμένες τεχνικές GC/MS ή LC/MS. Εδώ γίνεται αναφορά μόνο στην τεχνική GC/MS όπου το έκλουσμα της χρωματογραφικής στήλης οδηγείται στην πηγή ιόντων, αφού προηγουμένως απαλλαγεί από τη μεγαλύτερη ποσότητα φέροντος αερίου.

Η χρήση της φασματομετρίας μαζών σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία έγινε για το λόγο ότι η φασματομετρία μαζών παρουσιάζει ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα. Καταρχήν, εμφανίζει πολύ αυξημένη ευαισθησία συγκριτικά με άλλες αναλυτικές τεχνικές και επιπλέον παρουσιάζει υψηλή εξειδίκευση κατά την ταυτοποίηση ουσιών ή την επιβεβαίωση της παρουσίας ανεπιθύμητων ουσιών [37] (υπάρχουν διαθέσιμα φασματικά δεδομένα που βοηθούν στην ταυτοποίηση των κορυφών [11]). Ως μειονεκτήματά της μπορούν να θεωρηθούν το συγκριτικά μεγάλο κόστος των απαιτούμενων οργάνων, το μεγάλο κόστος λειτουργίας και συντηρήσεώς τους και ο μεγάλος βαθμός εξειδικεύσεως του χρήστη για το χειρισμό των σχετικών συσκευών και την ορθή ερμηνεία των φασμάτων μάζας [37].

3.3.6 Μέθοδοι ΕΡΑ που εφαρμόζουν την τεχνική Ρ&Τ

Η EPA (Environmental Protection Agency) έχει αναπτύξει πολλές μεθόδους για την ανάλυση των VOCs. Σχεδόν όλες οι VOCs μέθοδοι εφαρμόζουν τις τεχνικές P&T για να συγκεντρώσουν τα πτητικά συστατικά από τη μήτρα του δείγματος. Ο τύπος της μήτρας που αναλύεται προσδιορίζει ποια μέθοδος θα χρησιμοποιηθεί. Υπάρχουν οι μέθοδοι πόσιμου νερού (σειρά 500), απόβλητων νερών (σειρά 600) και επικίνδυνων αποβλήτων (σειρά 8000). Πιο αναλυτικά οι μέθοδοι αυτές δίνονται παρακάτω [47]:

Μέθοδοι πόσιμου νερού:

502.2: Αυτή η μέθοδος τριχοειδούς στήλης GC χρησιμοποιείται για να προσδιορίζει 60 πτητικά συστατικά που μολύνουν το πόσιμο νερό. Εφαρμόζει έναν συλλέκτη purge and trap, συνδυασμένο με έναν ανιχνευτή φωτοϊονισμού (PID) και έναν ανιχνευτή ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας (ELCD) σε σειρά. Ο PID ανιχνεύει αρωματικές και ενώσεις διπλού δεσμού, ενώ ο ELCD ανιχνεύει ενώσεις αλογόνων.

504: Αυτή η μέθοδος τριχοειδούς στήλης GC χρησιμοποιείται για να προσδιορίζει το αιθυλεν-διβρωμίδιο και το διβρωμοχλωροπροπάνιο στο πόσιμο νερό. Εφαρμόζει μικροεκχύλιση χρησιμοποιώντας εξάνιο και η ανάλυση πραγματοποιείται με έναν ανιχνευτή συλλήψεως ηλεκτρονίων (ECD).

524.2 [50]: Αυτή η μέθοδος τριχοειδούς στήλης GC /φασματομετρίας μαζών, GC/MS, χρησιμοποιείται για να προσδιορίζει τα ίδια 60συστατικά με τη μέθοδο 502.2. Εφαρμόζει έναν συλλέκτη purge and trap και χρησιμοποιεί το MS για να προσδιορίζει και τις αρωματικές και τις αλογονούχες ενώσεις.

Μέθοδος απόβλητων νερών

601: Αυτή τη μέθοδος GC αναπτύχθηκε για να προσδιορίζει 29 αλογονούχα πτητικά συστατικά που μολύνουν τα απόβλητα νερά. Εφαρμόζει έναν συλλέκτη purge and trap συνδυασμένο με έναν ανιχνευτή ELCD.

602: Αυτή η μέθοδος GC αναπτύχθηκε για να προσδιορίζει επτά αρωματικά πτητικά συστατικά που μολύνουν τα απόβλητα νερά. Εφαρμόζει έναν συλλέκτη purge and trap συνδυασμένο με έναν ανιχνευτή PID.

624: Αυτή η μέθοδος GC/MS χρησιμοποιεί έναν συλλέκτη purge and trap για να προσιορίζει 35 αλογονούχα και αρωματικά πτητικά συστατικά σε απόβλητα νερά.

1624: Αυτή η μέθοδος GC/MS διάλυσης ισοτόπων χρησιμοποιεί έναν συλλέκτη purge and trap για προσδιορίζει 58 πτητικά συστατικά που μολύνουν τα απόβλητα νερά. Στη μέθοδο αυτή προστίθενται σταθερές, ισοτοπικώς αναλογικές ενώσεις για να διορθώσουν τις ανακτήσεις των συστατικών που μπορεί να ποικίλουν εξαιτίας παρεμποδίσεων της μήτρας στα δείγματα που αναλύονται.

Μέθοδος επικίνδυνων 8010 Β: Αυτή η μέθοδος GC στήλης πληρώσεως

αποβλήτων

χρησιμοποιείται για να προσδιορίζει 50 αλογονούχα πτητικά συστατικά που μολύνουν τα δείγματα επικίνδυνων αποβλήτων. Εφαρμόζει έναν συλλέκτη purge and trap και έναν ανιχνευτή ELCD.

8011: Αυτή η μέθοδος GC τριχοειδούς στήλης χρησιμοποιείται για να προσδιορίζει το 1,2-διβρωμοαιθάνιο (EDB) και το 1,2-διβρωμο-3-χλωροπροπάνιο (DBCP) στα δείγματα επικίνδυνων αποβλήτων. Εφαρμόζει μικροεκχύλιση, χρησιμοποιώντας εξάνιο ως διαλύτη, και η ανάλυση πραγματοποιείται με έναν ανιχνευτή ECD.

8015 A: Αυτή μέθοδος GC στήλης πληρώσεως χρησιμοποιείται για να προσδιορίζει μη αλογονούχα πτητικά συστατικά σε δείγματα επικίνδυνων αποβλήτων. Εφαρμόζει έναν συλλέκτη purge and trap και έναν FID. Η ανάλυση των ολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων TPH, συχνά αναφέρεται ως 8015-TPH.

8020 A: Αυτή η μέθοδος GC στήλης πληρώσεως χρησιμοποιείται για να προσδιορίζει δέκα αρωματικά πτητικά συστατικά σε δείγματα επικίνδυνων αποβλήτων. Εφαρμόζει έναν συλλέκτη purge and trap και έναν ανιχνευτή PID. Συχνά οι αναλυτές συνδυάζουν τις μεθόδους 8010 και 8020 χρησιμοποιώντας έναν PID και έναν ELCD σε σειρά.

8021 A: Αυτή η μέθοδος GC τριχοειδούς στήλης χρησιμοποιείται για να προσδιορίζει 60 πτητικά συστατικά που μολύνουν δείγματα επικίνδυνων αποβλήτων. Εφαρμόζει έναν συλλέκτη purge and trap, συνδυασμένο με έναν PID και έναν ELCD σε σειρά. Ο PID ανιχνεύει τις αρωματικές ενώσεις και τις ενώσεις διπλών δεσμών και ο ELCD ανιχνεύει τις αλογονούχες ενώσεις.

8021 B: Χρησιμοποιώντας την αναλυτική τεχνική της μεθόδου 8021 A, η μέθοδος 8021 A περιλαμβάνει τον προσδιορισμό 10 πρόσθετων ενώσεων.

8240 B: Αυτή η μέθοδος GC/MS στήλης πληρώσεως χρησιμοποιείται για να προσδιορίζει 79 πτητικά συστατικά που μολύνουν τα επικίνδυνα απόβλητα εφαρμόζει έναν συλλέκτη purge and trap για τα περισσότερα συστατικά που αναλύονται, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και απευθείας εισαγωγή για μερικές περιορισμένες εφαρμογές.

8260 B: Αυτή η μέθοδος GC/MS χρησιμοποιείται για να

προσδιορίζει 98 πτητικά συστατικά που μολύνουν δείγματα επικίνδυνων αποβλήτων. Εφαρμόζει έναν συλλέκτη purge and trap για τα περισσότερα συστατικά που αναλύονται, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και απευθείας εισαγωγή για μερικές περιορισμένες εφαρμογές.

3.3.7 Μεθοδολογία GC/MS για τον προσδιορισμό των BTEX.

Οι αναλύσεις των συστατικών BTEX πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο στον αέριο χρωματογράφο με φασματόμετρο μαζών (GC 8000 series, MD 800, FISONS Instruments) που απεικονίζεται στο Σχήμα 31 που ακολουθεί:



Σχήμα 31: Αέριος χρωματογράφος με φασματόμετρο μαζών (GC 8000 series, MD 800, FISONS Instruments)
Οι συνθήκες ανάλυσης για το GC ρυθμίστηκαν στις ακόλουθες:

- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 200 °C
- Αρχική θερμοκρασία: 40 °C
- Χρόνος παραμονής: 4 min
- Ρυθμός ανόδου 5 °C/min μέχρι τους 100 °C
- Pubmóg anódou 20 °C/min mécrit toug 210 °C
- Split κατά τη διάρκεια του desorb και κλείσιμο μόλις ολοκληρωθεί το desorb
- Το split ρυθμίζεται από μια βαλβίδα στην τιμή 50 ml/min
- Το septum purge ρυθμίζεται να παραμένει κλειστό κατά το στάδιο desorb ώστε να μην χάνεται ποσότητα δείγματος με τυχαίο τρόπο [35] και ανοίγει μόνο του μετά τα 6 min όταν δηλαδή ολοκληρωθεί το desorb
- Η ροή στη στήλη ρυθμίζεται στην τιμή 1,8 ml/min (η στήλη που χρησιμοποιείται είναι η J&W Scientific DB5-MS)

Παράλληλα το φασματόμετρο μαζών ρυθμίστηκε να καταγράφει τα ακόλουθα τέσσερα βασικά ιόντα [5]:

- m/z 73 gia to MTBE,
- m/z 78 gia to bencólio,
- $m/z 91 \gamma$ ia to tolouólio kai
- m/z 106 για τα αιθυλ-βενζόλιο, p- ξυλόλιο και ο- ξυλόλιο.

Ένα τυπικό χρωματογράφημα που λήφθηκε ακολουθώντας τις μεθοδολογίες των παραγράφων 3.3.4 και 3.3.7 παρατίθεται στο ακόλουθο Σχήμα 32:



Σχήμα 32: Χρωματογράφημα συστατικών BTEXs με τη μέθοδο purge and trap-GC/MS

Οι αποκρίσεις των συστατικών είναι:

- Βενζόλιο, στα 2,7 min
- Τολουόλιο, στα 4,44 min
- Αιθυλ-βενζόλιο, στα 6,9 min
- p-ξυλόλιο, στα 7,25 min
- ο-ξυλόλιο, στα 7,82 min

Οι μέθοδοι της ΕΡΑ χρησιμοποιούν P&T/GC-MS για τον προσδιορισμό των ΒΤΕΧ είναι οι 524.2 και 624.

3.3.8 Πειραματικός σχεδιασμός για τον προσδιορισμό των BTEX με τη μέθοδο purge and trap και χρήση GC/MS.

Για τη βελτιστοποίηση της συμπεριφοράς του συστήματος (εργαστηριακής διάταξης P&T-GC/MS) πραγματοποιήθηκε πειραματικός σχεδιασμός μεταβάλλοντας τους ακόλουθους παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ανάκτηση των συστατικών BTEXs από τη μήτρα του δείγματος και τη συλλογή τους στην παγίδα [5]:

- θερμοκρασία κατά το στάδιο καθαρισμού "purge" (T=40-60 $^{\circ}$ C),
- χρόνο διάρκειας του σταδίου καθαρισμού "purge" (t=10-30 min)

 ποσότητα NaCl προστιθέμενη (salting out effect) στα υδατικά δείγματα (NaCl=0-0,3 gr).

Πιο συγκεκριμένα οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν Πίνακας 29:

| | Παράμετροι | | | | | |
|---------|------------|---------|-----------|--|--|--|
| Πείραμα | Т (°С) | t (min) | NaCl (gr) | | | |
| 1 | 40 | 10 | 0 | | | |
| 2 | 60 | 10 | 0 | | | |
| 3 | 40 | 30 | 0 | | | |
| 4 | 60 | 30 | 0 | | | |
| 5 | 40 | 10 | 0,3 | | | |
| 6 | 60 | 10 | 0,3 | | | |
| 7 | 40 | 30 | 0,3 | | | |
| 8 | 60 | 30 | 0,3 | | | |
| 9 | 50 | 10 | 0 | | | |
| 10 | 40 | 20 | 0 | | | |
| 11 | 60 | 20 | 0 | | | |
| 12 | 50 | 30 | 0 | | | |
| 13 | 60 | 10 | 0,15 | | | |
| 14 | 60 | 30 | 0,15 | | | |
| 15 | 60 | 20 | 0,3 | | | |
| 16 | 50 | 10 | 0,3 | | | |
| 17 | 50 | 30 | 0,3 | | | |
| 18 | 40 | 30 | 0,15 | | | |
| 19 | 40 | 20 | 0,3 | | | |
| 20 | 40 | 10 | 0,15 | | | |
| 21 | 50 | 20 | 0,15 | | | |

Πίνακας 29: Τιμές μεταβαλλόμενων παραμέτρων στα πειράματα (P&T-GC/MS)

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με ανάλυση του ίδιου μολυσμένου με BTEX δείγματος και στη συνέχεια υπολογίστηκαν τα εμβαδά των αποκρίσεων κάθε συστατικού τα οποία παρατίθενται στον επόμενο Πίνακα 30:

| | Εμβαδό | | | | | | |
|---------|-----------|------------|--------------------|-----------|-----------|--|--|
| Πείραμα | Βενζόλιο | Τολουόλιο | Αιθυλ- βενζόλιο | p-ξυλόλιο | ο-ξυλόλιο | | |
| 1 | 824532992 | 1029175360 | 520069056 | 546755328 | 677358464 | | |
| 2 | 153333824 | 909425152 | 437724544 | 466470688 | 647347648 | | |
| 3 | 717749056 | 982095488 | 486224096 | 508817376 | 666978560 | | |
| 4 | 9731149 | 571789504 | 301110400 | 321080192 | 492859904 | | |
| 5 | 816916096 | 929785600 | 266386976 | 269609088 | 443432352 | | |
| 6 | 14189309 | 381960032 | 169767632 | 185696800 | 280434176 | | |
| 7 | 353253056 | 492095424 | 163416432 | 176038288 | 276738112 | | |
| 8 | 14145922 | 405162688 | 129145760 | 140155728 | 227532928 | | |
| 9 | 570688512 | 1029620288 | 428835488 | 461844096 | 604731648 | | |
| 10 | 817778048 | 1077511424 | 509630304 | 529015584 | 684837184 | | |
| 11 | 49180636 | 933015616 | 444519040 | 461384000 | 605220864 | | |
| 12 | 5202668 | 39066720 | 27047558 | 30074254 | 46801836 | | |
| 13 | 2304886 | 32828948 | 121259144 | 144218032 | 258302352 | | |
| 14 | 6406951 | 5894880 | 9552185 | 10735514 | 17812668 | | |
| 15 | 199649 | 7114984 | 10185854 | 12431156 | 21700906 | | |
| 16 | 13220167 | 16478906 | 37138892 | 43381152 | 71933784 | | |
| 17 | 238084 | 2105307 | 3710174 | 4230239 | 6909074 | | |
| 18 | 2761636 | 2903778 | 5085475 | 5859443 | 9812731 | | |
| 19 | 45933544 | 38697584 | 78321704 | 95705776 | 135349520 | | |
| 20 | 45055036 | 41459776 | 61940964 | 79835792 | 120245336 | | |
| 21 | 177282256 | 508795200 | 174824928 | 183051808 | 294278464 | | |

Πίνακας 30: Εμβαδά των αποκρίσεων των ΒΤΕΧ κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων (P&T-GC/MS)

Παρατηρώντας τις τιμές των εμβαδών του παραπάνω Πίνακα 28 προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι τιμές των παραγόντων με τις οποίες λαμβάνονται οι βέλτιστες αποκρίσεις του συνόλου των συστατικών BTEXs είναι T= 40 °C, t= 10 min και προστιθέμενη ποσότητα NaCl= 0 gr. Επομένως, αυτές οι τιμές των παραγόντων χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων που ακολούθησαν για την

κατασκευή των καμπύλων βαθμονόμησης και ποσοτικοποίησης των BTEXs άγνωστων δειγμάτων.

3.3.9 Καμπύλη Βαθμονόμησης των BTEXs με τη μέθοδο P&T-GC/MS

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης των συστατικών BTEXs. Για την κατασκευή των καμπύλων αυτών αναλύθηκαν πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκεντρώσεως σύμφωνα με τη μεθοδολογία των παραγράφων 3.3.4 και 3.3.7. Στον ακόλουθο Πίνακα 31 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων και τα εμβαδά των κορυφών των συστατικών BTEXs που λήφθηκαν κατά τη ανάλυση των πρότυπων διαλυμάτων στο GC/MS. Οι τιμές αυτές στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των καμπύλων βαθμονόμησης των συστατικών BTEXs Σχήμα 33.

Πίνακας 31: Συγκεντρώσεις και εμβαδά των κορυφών των συστατικών BTEXs (P&T-GC/MS)

| | Συστατικό | | | | | | | |
|----------------------|-----------|-----------|--------------------|-----------|-----------|--|--|--|
| Συγκέντρωση (ppb) | Βενζόλιο | Τολουόλιο | Αιθυλ- βενζόλιο | p-ξυλόλιο | ο-ξυλόλιο | | | |
| 10 | 957451 | 2008123 | 687842 | 751886 | 1293452 | | | |
| 25 | 2188832 | 3180747 | 2816164 | 3379198 | 4360582 | | | |
| 100 | 9891364 | 10185355 | 14793446 | 18773656 | 25517756 | | | |
| 250 | 30495300 | 29807704 | 53441724 | 69509352 | 91135072 | | | |
| 500 | 72388680 | 77553216 | 125017776 | 163025952 | 200543216 | | | |
| 1000 | 132465504 | 187989872 | 300461664 | 382177024 | 484110528 | | | |





Στο παραπάνω Σχήμα 33 παρατίθενται οι τιμές R² και οι εξισώσεις (γραμμές τάσης) που εφαρμόζονται στη συνέχεια για την ποσοτικοποίηση των άγνωστων δειγμάτων. Οι εξισώσεις αυτές για κάθε συστατικό καθώς και τα όρια εφαρμογής τους δίνονται στον ακόλουθο Πίνακα 32:

Πίνακας 32: Εξισώσεις ποσοτικοποίησης των BTEXs και όρια εφαρμογής τους (P&T-GC/MS)

| Συστατικό | Εξίσωση ποσοτικοποίησης | Όρια εφαρμογής (ppb) |
|----------------|----------------------------|----------------------|
| Βενζόλιο | y=7E-6x+10,512 | 10-1000 |
| Τολουόλιο * | y=6E-6x+20,079 | 10-500 |
| Αιθυλ-βενζόλιο | y=3E-6x+43,159 | 10-1000 |
| ρ-ξυλόλιο | y=3E-6x+41,218 | 10-1000 |
| ο-ξυλόλιο | y=2E-6x+40,365 | 10-1000 |

* Η εξίσωση ποσοτικοποίησης του τολουόλιου υπολογίστηκε χωρίς να ληφθεί υπόψη η τελική συγκέντρωση των 1000 ppb γιατί το σημείο αυτό παρέκλινε από τη γραμμικότητα των υπόλοιπων σημείων

3.3.10 Ποσοτικοποίηση των συστατικών BTEXs άγνωστων δειγμάτων (P&T-GC/MS)

Η ποσοτικοποίηση των άγνωστων δειγμάτων έγινε με ανάλυσή τους σύμφωνα με τη μεθοδολογία των παραγράφων 3.3.4 και 3.3.10, υπολογισμό των εμβαδών των χρωματογραφικών κορυφών του κάθε συστατικού και στη συνέχεια χρήση των παραπάνω εξισώσεων ποσοτικοποίησης για την εύρεση της συγκέντρωσής τους. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την όλη διαδικασία παρατίθενται στους ακόλουθους Πίνακες 33 και 34.

Πίνακας 33: Εμβαδά των συστατικών BTEXs των άγνωστων δειγμάτων (P&T-GC/MS)

| | Εμβαδό | | | | | |
|--------|----------|-----------|--------------------|-----------|-----------|--|
| Δείγμα | Βενζόλιο | Τολουόλιο | Αιθυλ- βενζόλιο | ρ-ξυλόλιο | ο-ξυλόλιο | |
| 1 | 1769315 | 1171007 | 203210 | 217925 | 358331 | |
| 2 | 3600839 | 2135291 | 1243216 | 1290311 | 1901790 | |
| 3 | 3602062 | 2289340 | 1143856 | 1247573 | 1747852 | |
| 4 | 3943404 | 2964514 | 1325302 | 1794100 | 2081241 | |
| 5 | 3640607 | 2953395 | 1267292 | 1495633 | 1687069 | |

| | Συγκέντρωση (ppb) | | | | | | |
|--------|-------------------|-----------|--------------------|-----------|-----------|--|--|
| Δείγμα | Βενζόλιο | Τολουόλιο | Αιθυλ- βενζόλιο | ρ-ξυλόλιο | ο-ξυλόλιο | | |
| 1 | 22,9 | 27,1 | 43,8 | 41,9 | 41,1 | | |
| 2 | 35,7 | 32,9 | 46,9 | 45,1 | 44,2 | | |
| 3 | 35,7 | 33,8 | 46,6 | 45,0 | 43,9 | | |
| 4 | 38,1 | 37,9 | 47,1 | 46,6 | 44,5 | | |
| 5 | 36,0 | 37,8 | 47,0 | 45,7 | 43,7 | | |

Πίνακας 34: Συγκεντρώσεις των συστατικών BTEXs των άγνωστων δειγμάτων (P&T-GC/MS)

3.3.11 Επαναληψιμότητα της μεθόδου P&T-GC/MS

Για τη μελέτη της επαναληψιμότητας της μεθόδου μερικά δείγματα αναλύθηκαν περισσότερες από μία φορές και στη συνέχεια για τα δείγματα αυτά υπολογίστηκε η σχετική τυπική απόκλιση % (RSD%). Οι επαναληπτικές μετρήσεις των δειγμάτων που αναλύθηκαν, καθώς και οι τιμές των RSD % που υπολογίσθηκαν βάσει των εξισώσεων (10), (11) και (12) παρατίθενται στους ακόλουθους Πίνακες 35, 36, 37, 38.

| | Εμβαδό | | | | | | | |
|--------|----------|-----------|--------------------|-----------|-----------|--|--|--|
| Δείγμα | Βενζόλιο | Τολουόλιο | Αιθυλ- βενζόλιο | ρ-ξυλόλιο | ο-ξυλόλιο | | | |
| 6 | 48856732 | 23281486 | 36418008 | 42810212 | 64727684 | | | |
| 6_1 | 45395936 | 21920302 | 31869470 | 35272480 | 53204104 | | | |
| 7 | 58548284 | 10197176 | 599826 | 587442 | 932804 | | | |
| 7_1 | 51828236 | 11691011 | 577455 | 529409 | 875826 | | | |
| 7_2 | 65007684 | 13488806 | 612662 | 603682 | 997662 | | | |

Πίνακας 35: Εμβαδά των επαναληπτικών δειγμάτων (P&T-GC/MS)

Πίνακας 36: Συγκεντρώσεις των επαναληπτικών δειγμάτων (P&T-GC/MS)

| | Συγκέντρωση (ppb) | | | | | | | |
|--------|-------------------|-----------|--------------------|-----------|-----------|--|--|--|
| Δείγμα | Βενζόλιο | Τολουόλιο | Αιθυλ- βενζόλιο | ρ-ξυλόλιο | ο-ξυλόλιο | | | |
| 6 | 352,5 | 159,8 | 152,4 | 169,6 | 169,8 | | | |
| 6_1 | 328,3 | 151,6 | 138,8 | 147,0 | 146,8 | | | |
| 7 | 420,3 | 81,3 | 45,0 | 43,0 | 42,2 | | | |
| 7_1 | 373,3 | 90,2 | 44,9 | 42,8 | 42,1 | | | |
| 7_2 | 465,6 | 101,0 | 45,0 | 43,0 | 42,4 | | | |

Πίνακας 37: Τιμές RSD% των συστατικών για κάθε επαναληπτικό δείγμα (P&T-GC/MS)

| | RSD % | | | | | | |
|--------|----------|--|-----|------|------|--|--|
| Δείγμα | Βενζόλιο | Αιθυλ- ενζόλιο Τολουόλιο βενζόλιο p-ξυλόλιο ο-ξυλόλιο | | | | | |
| 6 | 5,0 | 3,7 | 6,6 | 10,1 | 10,3 | | |
| 7 | 11,0 | 10,9 | 0,1 | 0,3 | 0,3 | | |

Πίνακας 38: Αποδεκτές τιμές RSD% των συστατικών για κάθε επαναληπτικό δείγμα (P&T-GC/MS)

| | Αποδεκτές τιμές RSD % | | | | | | |
|--------|-----------------------|---|-------|-------|-------|--|--|
| Δείγμα | Βενζόλιο | Αιθυλ- Βενζόλιο Τολουόλιο βενζόλιο p-ζυλόλιο ο-ζυλ | | | | | |
| 6 | 13,40 | 14,80 | 14,95 | 14,78 | 14,80 | | |
| 7 | 12,69 | 15,31 | 15,72 | 15,73 | 15,74 | | |

Από τη σύγκριση των Πινάκων 37 και 38 προκύπτει το συμπέρασμα ότι η επαναληψιμότητα της μεθόδου είναι πάρα πολύ καλή αφού όλες οι τιμές των RSD % είναι πολύ χαμηλότερες από τις αποδεκτές τιμές RSD % που αποδεικνύουν την ύπαρξη καλής επαναληψιμότητας. Ακολουθεί το χρωματογράφημα του επαναληπτικού δείγματος 6 Σχήμα 34.



Σχήμα 34 : Χρωματογραφήματα επαναληπτικού δείγματος 6 (P&T-GC/MS)

4. Συμπεράσματα-Προτάσεις

Από τα παραπάνω πειράματα που πραγματοποιήθηκαν προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα. Στην περίπτωση διαρροής πετρελαϊκών υδρογονανθράκων σε κάποια περιοχή όπου ο αναλυτής ενδιαφέρεται για μια πρώτη εκτίμηση της μόλυνσης, η μέθοδος που θα πρέπει να χρησιμοποιήσει είναι αυτή της εκχύλισης με CCl₄ και FTIR γιατί είναι η πιο γρήγορη, απλή μέθοδος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας στον τόπο της δειγματοληψίας. Βέβαια, η μέθοδος αυτή υστερεί σε ακρίβεια και δεν παρουσιάζει καλή επαναληψιμότητα όπως αποδείχτηκε στην παράγραφο 3.1.9 για συγκεντρώσεις της τάξεως των 1-35 ppm. Αυτό προφανώς οφείλεται στο ότι η μέθοδος απαιτεί πολύ χειρονακτικό χειρισμό που αποτελεί και την κύρια πηγή λαθών (κατά το στάδιο συγκέντρωσης του διαλύτη μπορεί να χαθούν τα πτητικά συστατικά) της μεθόδου. Αυτό όμως δεν της καταργεί την ιδιότητα να αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για μια γρήγορη πρόβλεψη της πιθανής μόλυνσης μιας περιοχής.

Αν στη συνέχεια ο αναλυτής επιθυμεί να πάρει πληροφορίες όσον αφορά τον τύπο του καυσίμου, την παρουσία ή απουσία τοξικών μορίων π.χ. βενζολίου και την προέλευση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (διαρροή πετρελαίου ή βιογενής ύλη) θα πρέπει να επιλέξει μία από τις μεθόδους SPME-GC και P&T-GC/MS. Οι μέθοδοι αυτοί εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία και υψηλές αποδόσεις διαχωρισμού των συστατικών και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολύ βρώμικα δείγματα αφού το δείγμα που αναλύεται έχει απαλλαγεί από τις ακαθαρσίες της μήτρας του. Και οι δυο μέθοδοι έχουν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης από αυτήν της εκχύλισης με CCl4 και FTIR, με την P&T-GC/MS να παρουσιάζει τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης που μπορούν να φτάσουν και τα 0,001-0,04 μg/l. Επίσης, οι μέθοδοι αυτοί μπορούν να αυτοματοποιηθούν πλήρως, γεγονός που μειώνει στο ελάχιστο τα σφάλματα από γειρονακτικό γειρισμό. Επιπλέον, και οι δυο μέθοδοι μελετήθηκαν όσον αφορά την επαναληψιμότητά τους και βρέθηκε ότι παρουσιάζουν πάρα πολύ καλή επαναληψιμότητα (παράγραφοι 3.2.13 και 3.3.11), η μεν μέθοδος SPME-GC για συγκεντρώσεις από 0,5-10 ppm, η δε P&T-GC/MS για συγκεντρώσεις από 40-500 ppb.

Η P&T-GC/MS όμως παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα έναντι της SPME-GC όπως το ότι παρέχει εξειδίκευση στην ταυτοποίηση ουσιών και είναι πιο αποδοτική στην ανάκτηση και ποσοτικοποίηση συστατικών που βρίσκονται σε μικροποσότητες.

Στην παρούσα μελέτη έγινε μία προσπάθεια ποσοτικοποίησης των πετρελαϊκών ρύπων (TPH, MTBE, BTEXs) σε υδάτινα περιβαλλοντικά δείγματα με τις εξής μεθόδους: εκχύλιση με CCl₄-FTIR, SPME-GC και P&T-GC/MS. Έτσι, κατασκευάστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης οι οποίες όμως μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο στο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκε σε κάθε μέθοδο. Για το λόγο αυτό μια πρόταση για μελοντική έρευνα θα μπορούσε να είναι η διερεύνηση των ορίων ανίχνευσης των συγκεκριμένων μεθόδων και η μελέτη της επαναληψιμότητάς τους στα όρια αυτά. Επίσης, θα μπορούσε να διεξαχθεί και κάποια ανάλογη μελέτη για περιβαλλοντικά δείγματα εδάφους και σε ιζήματα ώστε να είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση των πετρελαϊκών ρύπων και σε τέτοιες περιοχές που έχουν υποστεί μόλυνση.

5. Βιβλιογραφία

<u>Ξένη βιβλιογραφία</u>

- 1. "Advantages of the OI Analytical Tenax/Silica Gel/Carbon Molecular Sieve (#10) Trap", O.I.Analytical, Application Note 04510695
- Alpendurada, M. de F. (2000), "Solid-phase Microextraction: A Promising Technique for Sample Preparation in Environmental Analysis", <u>Journal of</u> <u>Chromatography A</u>, Vol. 889, pp. 3-14
- 3. Anonymous, (1998), "Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media", Vol. 1, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Amherst Scientific Publishers, Massachusetts
- Beens, J., Brinkman, U.A.Th. (2000), "The Role of Gas Chromatography in Compositional Analyses in the Petroleum Industry", <u>Trends in Analytical</u> <u>Chemistry</u>, Vol. 19, No 4, pp. 260-275
- 5. Bianchi, F., Careri, M., Marengo, E., music, M. (2002), "Use of Experimental Design for the Purge-and-Trap Gas Chromatography - Mass Spectrometry Determination of Methyl *tetr.*-butyl Ether, *tetr.*-butyl Alcohol and BTEX in Groundwater at Trace Level", <u>Journal of Chromatography A</u>, Vol. 975, pp. 113-121
- Campillo, N., Vinas, P., Lopez-Garcia, I., Aguinaga, N., Hernandez-Cordoba, M. (2004), "Purge-and-Trap Capillary Gas Chromatography with Atomic Emission Detection for Volatile Halogenated Organic Compounds Determination in Waters and Beverages", <u>Journal of Chromatography A</u>, Vol. 1035, pp. 1-8
- 7. Dean, J.R. (1998), "Extraction Methods for Environmental Analysis", John Wiley & Sons, Chichester
- 8. "Definitions and Calculations of Horrat Values from Intralaboratory Data"
- Driscoll, J.N., (1999), "Gas Chromatography in Environmental Analysis", in R.D. Down, & J.H. Lehr Eds., Handbook of Environmental Instruments, Mc Graw Hill, New York
- 10. "GC/MS Analysis of Volatiles in Less Than 15 Minutes!", O.I.Analytical, Application Note 05250295

- 11. Golfinopoulos, S.K., Lekkas, Th.D., Nikolaou, A.D. (2001), "Comparison of Methods for Determination of Volatile Organic Compounds in Drinking Water", <u>Chemosphere</u>, Vol. 45, pp. 275-28
- Matisova, E., Medvedova, M., Vraniakova, J., Simon, P. (2002), "Optimisation of Solid-phase Microextraction of Volatiles", <u>Journal of</u> <u>Chromatography A</u>, Vol. 960, pp. 159-164
- 13. Miermans, C.J.H., van der Velde, L.E., Frintrop, P.C.M. (2000), "Analysis of Volatile Organic Compounds, Using the Purge and Trap Injector Coupled to a Gas Chromatograph/Ion-Trap Mass Spectrometer: Review of the Results in Dutch Surface Water of the Rhine, Meuse, Northern Delta Area and Westerscheldt, Over the Period 1992-1997", <u>Chemosphere</u>, Vol. 40, pp. 39-48
- 14. Mitra, S., Brukh, R. (2003) "Sample Preparation: An Analytical Perspective", S. Mitra, Ed., Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, New York
- 15. Morrison, R.D. (2000), "Critical Review of Environmental Forensic Techniques: Part II", <u>Environmental Forensics</u>, Vol. 1, pp. 175-19548)
- Nadim, F., Hoag, G.E., Liu, S., Carley, R.J., Zack, P. (2000), "Detection and Remediation of Soil and Aquifer Systems Contaminated with Petroleum Products: an Overview", <u>Journal of Petroleum Science and Engineering</u>, Vol. 26, pp. 169-178
- 17. O.I.Analytical 4460 Purge Trap, Product Enclosed Data Sheet
- Potter, T.L., Simmons, K.E. (1998), "Composition of Petroleum Mixtures", Vol. 2, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Amherst Scientific Publishers, Massachusetts
- 19. Reeve, R.N. (2002), "Introduction to Environmental analysis", John Wiley & Sons, Chichester
- 20. Santos, F.J., Galceran, M.T., (2002), "The Application of Gas Chromatography to Environmental Analysis", <u>Trends in Analytical</u> <u>Chemistry</u>, Vol. 21, No 9&10, pp. 672-685
- 21. "Site Investigation Procedures", Technical Field Guidance
- 22. "Theory and Operation of Water Management Methods in Purge-and-Trap Gas Chromatography", O.I.Analytical, Application Note 04050397
- 23. U.S. EPA (Environmental Protection Agency), EPA Method 3510 C
- 24. U.S. EPA (Environme7ntal Protection Agency), EPA Method D 4281

- 25. U.S. EPA (Environmental Protection Agency), EPA Method 418.1
- 26. U.S. EPA (Environmental Protection Agency), EPA Method 8260 B
- 27. U.S. EPA (Environmental Protection Agency), EPA Method 8520 B7
- 28. Vickers A.K., Wright, L.M. (1993), "An Automated GC/MS System for the Analysis of Volatile and Semi-volatile Organic Compounds in Water", Journal of Automatic Chemistry, Vol. 15, No. 4, pp. 133-139
- 29. Vorhees, D.J., Weisman, W.H., Gustafson, J.B. (1999), "Human Health Risk-Based Evaluation of Petroleum Release Sites: Implementing the Working Group Approach", Vol. 5, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Amherst Scientific Publishers, Massachusetts
- 30. Wang, J.-L., Chen, W.-L. (2001), "Construction and Validation of Automated Purge-and- Trap Gas Chromatography for the Determination of Volatile Organic Compounds", <u>Journal of Chromatography A</u>, Vol. 927, pp. 143-154
- 31. Wang, Z., Fingas, M.F. (2003), "Development of Oil Hydrocarbon Fingerprinting and Identification Techniques", <u>Marine Pollution Bulletin</u>, Vol. 47, pp. 423-452
- 32. Wang, Z, "Identification and Differentiation of Spilled Oils by Fingerprint Tracing Technology"
- 33. Zoccolillo, L., Amendola, L., Cafaro, C., Insogna, S. (2005), "Improves Analysis of Volatile Halogenated Hydrocarbons in Water by Purge-and-Trap with Gas Chromatography and Mass Spectrometric Detection", <u>Journal of</u> <u>Chromatography A</u>, Vol. 1077, pp. 181-187

<u>Ελληνική βιβλιογραφία</u>

- 34. Αντωνόπουλος, Β.Ζ. (2001), «Ποιότητα και Ρύπανση Υπόγειων Νερών», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη
- 35. Μιχαλοπούλου, Χ. (2004), «Νομοθεσία για το Περιβάλλον», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη
- 36. Παπαδογιάννης, Ι.Ν., Σαμανίδου, Β.Φ. (2001), «Ενόργανη Χημική Ανάλυση», Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη
- 37. Χατζηαντωνίου, Θ.Π., Κούππαρη, Μ.Α (1997), «Ενόργανη Ανάλυση», Εκδόσεις Μαυρομάτη, Αθήνα

<u>Βιβλιογραφία από διαδίκτυο</u>

- 38. "Average, Standard Deviation and Relative Standard Deviation", Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web: http://www.chem.tamu.edu/class/fyp/mathrev/std-dev.pdf
- 39. Bishop, M. (1997), "Petroleum Hydrocarbons and Petroleum Hydrocarbons Measurements", New England Testing Laboratory, Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web:

http://newenglandtesting.com/publications/Courses/tph_book.pdf

- 40. Brittain, R.D., "Determination of EPA Methods 524.2, 624, and 8260 Analytes with an Open Split Interface to the Saturn GC/MS", Varian Application Note, No 16b, Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web: <u>https://www.varianinc.com/media/sci/apps/gcms16.pdf</u>
- 41. "Definition of Standard Deviation", Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web:

http://www.chemicool.com/definition/standard_deviation.html

- 42. "Guidelines for the Laboratory Analysis of Samples Taken From Petroleum Release Sites", Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web: <u>http://www.ndhealth.gov/wm/Documents/GuidelinesForTheLaboratoryAnal</u> <u>ysisOfSamplesTakenFromPetroleumReleaseSites.pdf</u>
- 43. "InfraCal TOG/TPH Analyser and Solvent Selection Guide", Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web: <u>http://www.wilksir.com/pdf/SolventSelectionGuide.pdf</u>
- 44. "Infrared Spectroscopy", Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web: <u>http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy#Theory</u>
- 45. "Infrared Spectroscopy", Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web:

http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm

- 46. "IR Spectroscopy Tutorial", Retrieved 14 October, 2007 from the World Wide Web: <u>http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/tutorial.html</u>
- 47. "Optimizing the Analysis of Volatile Organic Compound", Restek, Technical Guide, Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web: <u>http://www.restek.com/restek/images/external/59887A.pdf</u>
- 48. Oswald, P., Krupcik, J., Benicka, E., Skacani, I., Daucik, P., Sandra, P., "Problems with the Determination of Petroleum Hydrocarbons in

Environmental Samples", Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web: <u>http://www.richrom.com/assets/CD23PDF/k07.pdf</u>

49. Pei, R., Anurita, A., Pruden, A. (2004), "Microbial Community Dynamics of MTBE and BTEX Degradation", <u>Hydrology Days</u>, Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web:

http://hydrologydays.colostate.edu/Abstracts 04/Pei.pdf

- 50. «Προσδιορισμός Φωσφόρου σε Φυτικό Ιστό Φασματοφωτομετρικά», Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web: <u>http://www-jcb.bio.auth.gr/gewp_biot/Labor_Bion_Nutr_Pl/bouranis5.htm</u>
- 51. "Purge Trap for GC Analysis of Volatile Aromatic (BTEX) Compounds in Soils and Sediments", Supelco, Application Note 29, Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web:

http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/4600/4576.pdf

52. Rintoul, S. (2005), "New ASTM Test Method Offers Quick and Easy Oil and Grease Measurement for Water and Soil Samples", Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web:

http://www.eco-web.com/editorial/02675-01.html

53. Strand, S, "Biodegradation of MTBE", Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web:

http://www.cfr.washington.edu/classes.esc.518/Lectures/MTBE.pdf

54. Texas Natural Resource Conservation Commission (2000), "Total Petroleum Hydrocarbons TNRCC Method 1005", Texas Natural Resource Conservation Commission, Revision 03, Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web:

http://www.tceq.state.tx.us/assets/public/compliance/compliance_support/qa/1005_final.pdf

- 55. U.S. Environmental Protection Agency (1997), "Appendix B Table of U.S. EPA Test Methods for Petroleum Hydrocarbons", U.S. Environmental Protection Agency, Retrieved 12 October, 2007 from the World Wide Web: <u>http://www.epa.gov/waterscience/methods/method/oil/1664.pdf</u>
- 56. U.S. Environmental Protection Agency (1999), "Method 1664, Revision A: N-Hexane Extractable Material (HEM; Oiland Grease) and Silica Gel Treated N-Hexane Extractable Material (SGTHEM; Non-polar Material) by Gravimetry", U.S. Environmental Protection Extractionand Agency, 12 2007 Wide Web: Retrieved October, from the World http://www.epa.gov/waterscience/methods/method/oil/1664.pdf