

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

**«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ,
ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΩΣ ΑΡΩΜΑΤΑ ΣΤΗΝ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΓΡΗ ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ
ΦΑΣΗ»**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΠΑΠΑΚΩΣΤΟΠΟΥΛΟΥ ΑΘΗΝΑ



ΚΑΛΑΜΑΤΑ

2018

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

**«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ,
ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΩΣ ΑΡΩΜΑΤΑ ΣΤΗΝ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΓΡΗ ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ
ΦΑΣΗ»**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΠΑΠΑΚΩΣΤΟΠΟΥΛΟΥ ΑΘΗΝΑ

Εξεταστική Επιτροπή:

Ιωάννης Καπόλος (επιβλέπων)

_____ (μέλος)

_____ (μέλος)

ΚΑΛΑΜΑΤΑ

2018

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την ολοκλήρωση της πτυχιακής μου μελέτης καθώς και για την ολοκλήρωση των σπουδών μου συνέβαλλαν κάποιοι άνθρωποι που χωρίς την βοήθειά τους δεν θα μπορούσα να την ολοκληρώσω και αισθάνομαι την ανάγκη να αναφέρω την ευγνωμοσύνη μου, αρχικά στην οικογένεια μου για όλα αυτά που μου έχουν προσφέρει καθ' όλη την διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων καθώς και τον επιβλέπων καθηγητή μου κ. Ιωάννη Καπόλο που μου πρότεινε το θέμα της πτυχιακής εργασίας και με βοήθησε με τις πληροφορίες που μου μετέδωσε.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την φίλη μου Κολιολιού Ελένη για την ηθική και ψυχολογική της υποστήριξη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρακάτω πειραματική εργασία προσδιορίζονται οι συντελεστές μεταφοράς μάζας, ενώσεων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων, από την υγρή στην αέρια φάση.

Στο θεωρητικό κομμάτι, περιγράφονται οι αρωματικές ύλες ως προς το τι είναι, ποια είναι η χρήση τους και ποια είναι τα απαιτούμενα όρια χρήσης τους. Στη συνέχεια, εξετάζονται οι αρωματικές ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό κομμάτι της παρούσας εργασίας (λεμονένιο, διακετύλιο, επτανάλη, 1-εξανόλη).

Παρουσιάζεται στη συνέχεια η χρωματογραφία ως μία γενική τεχνική διαχωρισμού ουσιών, η οποία ανήκει στο κομμάτι της ενόργανης χημικής ανάλυσης και αναφέρονται περιληπτικά τα διαφορετικά είδη που υποκατηγοριοποιούνται σε αυτήν. Κατόπιν, αναλύεται η αέρια χρωματογραφία ως ένα από τα είδη που αναφέρθηκαν παραπάνω και εξετάζονται τα διάφορα όργανα ενός αέριου χρωματογράφου.

Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή της αέριας χρωματογραφίας αναστρεφόμενης ροής, η οποία είναι και η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, καθώς και η διάταξη των επιμέρους οργάνων του συγκεκριμένου χρωματογράφου. Επεξηγείται παρακάτω η διάχυση, ως το φαινόμενο μεταφοράς μάζας που λαμβάνει χώρα στο παρόν πείραμα, αλλά και ο πρώτος και δεύτερος νόμος του Fick, οι οποίοι περιγράφουν το φαινόμενο αυτό.

Στο πειραματικό μέρος ονομάζονται τα όργανα, οι συσκευές και οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για την επίτευξη του πειράματος και ακολουθεί η περιγραφή της διαδικασίας εκτέλεσής του. Τέλος, παρουσιάζονται και επεξηγούνται τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής και καταγράφονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν.

Λέξεις κλειδιά: αρωματικές ύλες, λεμονένιο, διακετύλιο, επτανάλη, 1-εξανόλη, αέρια χρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής

ABSTRACT

The following experimental work identifies mass transfer factors, of components used in the food industry, from the liquid to the gas phase.

In the theoretical part the flavorings are described as to what they are, what is their use and also what are their required limits of use. Following, the flavorings that were used for the experimental part of the presented paper are examined. (dl-limonene, diacetyl, heptanal, 1-hexanol).

Furthermore, chromatography is presented as a general technique for separation of substances, which belongs to the department of chemical engineering and summarizes the different categories that are subclassified therein. Then, gas chromatography is analyzed as one of the categories mentioned above and the instruments of a gas chromatograph are examined.

The following is a detailed description of reversed flow gas chromatography, which is the method used in the present study, as well as the arrangement of the individual instruments of the particular chromatograph, and diffusion is explained below as the mass transfer phenomenon taking place in the present experiment, as well as Fick's first and second laws, who describe this phenomenon.

In the experimental part, the instruments, the devices and the chemical substances that were used during the experiment are described. A detailed description of its execution process as well as the results of this study are presented and explained. Finally, the resulting conclusions are recorded.

Key words: flavorings, dl-limonene, diacetyl, heptanal, 1-hexanol, reversed-flow gas chromatography

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	3
Abstract.....	0
Πρόλογος.....	3
1. Εισαγωγή.....	4
2. Αρωματικές Ύλες.....	5
2.1 Ορισμός Αρωματικών Υλών και η Χρήση τους.....	5
2.2 Αρωματικές Ύλες και Απαιτούμενα Όρια Χρήσης.....	5
2.3 Αρωματικές Ύλες που Χρησιμοποιήθηκαν.....	7
2.3.1 Λεμονένιο (dl-limonene).....	7
2.3.2 Διακετύλιο (Diacetyl).....	8
2.3.3 Επτανάλη (Heptanal).....	9
2.3.4 Εξανόλη (1-hexanol).....	9
3. Χρωματογραφία.....	10
3.1 Ιστορική Αναδρομή.....	10
3.2 Γενική περιγραφή της χρωματογραφίας.....	10
3.3 Ταξινόμηση των χρωματογραφικών τεχνικών.....	11
4. Αέρια Χρωματογραφία.....	13
4.1 Γενική Περιγραφή Αέριας Χρωματογραφίας.....	13
4.2 Οργανολογία Αέριου Χρωματογράφου.....	14
4.2.1 Φέρον αέριο.....	15
4.2.2 Εισαγωγή δείγματος.....	16
4.2.3 Στήλες.....	17
4.2.4 Φούρνος της στήλης.....	17

5. Ανιχνευτές	19
5.1 Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας (Flame Ionization Detector, F.I.D).....	20
5.2 Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector T.C.D)	22
5.3 Ανιχνευτής Δέσμευσης Ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector E.C.D.)	23
5.4 Ανιχνευτής Ιονισμού Αλκαλικής Φλόγας (Alkali Flame Ionization Detector A.F.I.D) ..	24
5.5 Ανιχνευτής Πλάσματος (Plasma Detector, PD	26
5.6 Φωτομετρικός Ανιχνευτής Φλόγας (FPD)	27
5.7 Ανιχνευτής Χημειοφωταύγειας Θείου	28
5.8 Ανιχνευτής Φωτοϊονισμού (PID)	28
5.9 Ανιχνευτής Ηλεκτρολυτικής Αγωγιμότητας	29
6. Αέρια Χρωματογραφία Αναστρεφόμενης Ροής	30
6.1 Ιστορική Αναδρομή.....	30
6.2 Πειραματική Διάταξη.....	31
7. Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας.....	34
7.1 Διάχυση	34
7.2 Πρώτος Νόμος του Fick.....	34
7.3 Δεύτερος νόμος του Fick.....	35
8. Πειραματικό μέρος	36
8.1 Όργανα, Συσκευές και Χημικές Ουσίες.....	36
8.2 Πειραματική Διαδικασία	36
9. Αποτελέσματα	37
10. Συμπεράσματα.....	46
11. Βιβλιογραφία	47

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Καθώς η κοινωνία εξελίσσεται με την πάροδο του χρόνου, αντίστοιχα βελτιώνεται και ο κλάδος των τροφίμων. Έτσι, αντιλαμβανόμαστε ότι οι βιομηχανίες τροφίμων δείχνουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις αρωματικές ύλες, είτε φυσικές είτε τεχνητές, που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα και ο σκοπός τους είναι να δώσουν ή να μεταβάλουν στα τρόφιμα το άρωμα ή και την γεύση.

Αποτελούν βασικό κριτήριο για τον καταναλωτή ώστε να καταλήξει στην αγορά ενός τροφίμου. Αυτό συμβαίνει διότι η πρώτη επαφή του καταναλωτή με το τρόφιμο είναι μέσω του αρώματος του, δηλαδή αρχικά θα γίνει αντιληπτό από την ρινική κοιλότητα και στην συνέχεια από την στοματική.

Βασικός σκοπός, λοιπόν, της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της μεταφοράς ενώσεων από την κύρια μάζα του υγρού στην υπερκείμενη αέρια φάση. Αυτό γίνεται διότι έχει ιδιαίτερη σημασία να γνωρίζουμε την σύνδεση των αρωματικών ουσιών με το τρόφιμο και πως αυτές απελευθερώνονται από το τρόφιμο προς το περιβάλλον.

Για την επίτευξη του σκοπού αυτού χρησιμοποιούνται τέσσερις ενώσεις (λεμονένιο, διακετύλιο, επτανάλη, 1-εξανόλη), οι οποίες εξετάζονται με την βοήθεια της τεχνικής της αέριας χρωματογραφίας αναστρεφόμενης ροής. Έπειτα, μέσω της ανάλυσης των αποτελεσμάτων και τη χρήση μαθηματικών μοντέλων, προσδιορίζονται οι ζητούμενοι συντελεστές μεταφοράς μάζας των ενώσεων αυτών.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ως αρωματικές ύλες (flavorings) ορίζονται οι ουσίες οι οποίες προστίθενται στα τρόφιμα με κύριο σκοπό να προσδώσουν συγκεκριμένο άρωμα ή γεύση, είτε να μεταβάλλουν/τροποποιήσουν το άρωμα ή τη γεύση αυτή. Η χρήση αρωματικών υλών στη βιομηχανία τροφίμων έχει μακρά διάρκεια και η χρήση τους επικεντρώνεται κυρίως σε αναψυκτικά, δημητριακά, αρτοπαρασκευάσματα καθώς και σε επιδόρπια για την απόδοση συγκεκριμένης γεύσης ή αρώματος.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι αρωματικές ύλες που βρίσκουν χρήση σε διάφορους τομείς, άλλα και στον τομέα των τροφίμων, συνήθως είναι σε πολύ μικρές ποσότητες οπότε και η πρόσληψη από τον καταναλωτή εκτιμάται ότι θα είναι σε χαμηλά επίπεδα. Ωστόσο, δεν είναι δεκτό να χρησιμοποιούνται από τις εκάστοτε βιομηχανίες με τρόπο τέτοιο ώστε να παραπλανάται ο καταναλωτής σε σχέση με θέματα που αφορούν την ποιότητα, τη φρεσκάδα, το φυσικό χαρακτήρα του προϊόντος καθώς και τη διαδικασία παραγωγής τους και τέλος τη διατροφική αξία του προϊόντος.

Για την ανάλυση και την έρευνα αρωματικών ενώσεων όπως είναι το dl-λεμονένιο και το διακετύλιο, χρησιμοποιείται η χρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής που αποτελεί μια υποκατηγορία της αέριας χρωματογραφίας.

Η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας αναφέρθηκε για πρώτη φορά στις αρχές του 20 αιώνα και αποτελεί μια τεχνική διαχωρισμού που πλέον βρίσκει χρήση σε επιστήμες όπως η χημεία, η βιολογία αλλά και η επιστήμη των τροφίμων. Όσο αφορά τη χρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής είναι αρκετά διαδεδομένη τα τελευταία χρόνια καθώς αποτελεί την μοναδική μέθοδο για την εύρεση συντελεστών διάχυσης αρωματικών συστατικών που φέρουν υψηλό σημείο ζέσεως (E.Φ.E.T. 2012).

2. ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΎΛΕΣ

2.1 Ορισμός Αρωματικών Υλών και η Χρήση τους

Αρωματικές ύλες (flavorings) είναι οι ουσίες («φυσικές» και «τεχνητές»), οι οποίες δεν προορίζονται/αναμένονται να καταναλωθούν ως έχουν, αλλά προστίθενται στα τρόφιμα ώστε στα τελικά παραγόμενα προϊόντα, να:

- προσδώσουν συγκεκριμένο άρωμα ή/και γεύση (τέτοια χρήση για παράδειγμα είναι η προσθήκη εκχυλισμάτων εσπεριδοειδών για την παραγωγή αρωματισμένων μη αλκοολούχων ποτών)
- ή να μεταβάλουν/τροποποιήσουν το άρωμα ή/και τη γεύση, στην περίπτωση κατά την οποία η παραγωγική διαδικασία (όπως η θερμική επεξεργασία) έχει αλλοιώσει τα αυτά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (τέτοια χρήση, για παράδειγμα, αφορά η προσθήκη αρώματος βανίλιας/εκχυλισμάτων φρούτων σε επιδόρπια γιαουρτιού).

Οι βιομηχανίες τροφίμων χρησιμοποιούν εδώ και πολλά χρόνια τις αρωματικές ύλες και η χρήση τους εστιάζει κυρίως σε αναψυκτικά, δημητριακά, αρτοσκευάσματα (όπως κέικ), επιδόρπια γιαουρτιού και ζαχαρώδη με σκοπό να προσδοθεί η επιθυμητή γεύση ή/και άρωμα. Ωστόσο, οι αρωματικές ύλες μπορούν ακόμα και εάν χρησιμοποιηθούν σε μικρές ποσότητες να πετύχουν το επιθυμητό αποτέλεσμα οπότε και η ποσότητα που θα λάβει ο καταναλωτής θα είναι σε χαμηλά επίπεδα.

Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι οι αρωματικές ύλες δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται από τις εκάστοτε βιομηχανίες με τρόπο τέτοιο όπου θα παραπλανούν τον καταναλωτή με θέματα που αφορούν όπως τη φύση του προϊόντος, την ποιότητα των συστατικών που βρίσκουν χρήση, το φυσικό χαρακτήρα του προϊόντος και τέλος την διατροφική αξία του προϊόντος (E.Φ.Ε.Τ. 2012).

2.2 Αρωματικές Ύλες και Απαιτούμενα Όρια Χρήσης

Οι αρωματικές ύλες χρησιμοποιούνται με σκοπό να βελτιώσουν ή να τροποποιήσουν τη γεύση του τροφίμου ώστε να απαντούν στα επιθυμητά κριτήρια της αρεσκείας του καταναλωτή.

Για το σκοπό αυτό, η ισχύουσα νομοθεσία προβλέπει ότι μπορούν να χρησιμοποιούνται:

- α) αρωματικές ύλες, οι οποίες χρησιμοποιούνται ή προορίζονται να χρησιμοποιηθούν εντός και επί των τροφίμων
- β) συστατικά τροφίμων με αρωματικές ιδιότητες
- γ) τρόφιμα που περιέχουν αρωματικές ύλες ή/και πρώτες ύλες για συστατικά τροφίμων με αρωματικές ιδιότητες
- δ) πρώτες ύλες για αρωματικές ύλες ή/και πρώτες ύλες για συστατικά τροφίμων με αρωματικές ιδιότητες.

Ειδικότερα, όσον αφορά στις αρωματικές ύλες, αυτές διακρίνονται στις ακόλουθες έξι κατηγορίες:

- **αρωματικές ουσίες** (flavoring substances). Αυτές αποτελούν χημικές ουσίες, καθορισμένης χημικής δομής, με αρωματικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα η κιτράλη, η οποία όταν προστίθεται σε τρόφιμα (κυρίως ποτά) δίνει τη χαρακτηριστική γεύση λεμονιού/κίτρου. Άλλες για παράδειγμα είναι η μενθόλη, η βανιλίνη, κ.ά. Σε αυτές ανήκουν και οι «φυσικές» (*natural*) αρωματικές ουσίες. Οι φυσικές αρωματικές ουσίες είναι ουσίες που απαντώνται φυσικώς και έχουν εντοπιστεί στη φύση ενώ λαμβάνονται με κατάλληλες φυσικές, ενζυμικές ή μικροβιακές διεργασίες από ύλη φυτικής, ζωικής ή μικροβιακής προέλευσης, είτε σε πρωτογενή κατάσταση είτε μετά από επεξεργασία για ανθρώπινη κατανάλωση. Παράδειγμα φυσικής αρωματικής ύλης είναι η μενθόλη, η οποία λαμβάνεται με κλασματική απόσταξη από έλαιο μέντας και το λεμονένιο, το οποίο λαμβάνεται μέσω απόσταξης με ατμό από πορτοκάλι.
- **αρωματικά παρασκευάσματα** (flavoring preparations). Αφορούν σε άλλα προϊόντα, πλην των αρωματικών ουσιών, τα οποία λαμβάνονται με κατάλληλες φυσικές, ενζυμικές ή μικροβιακές διεργασίες από τρόφιμο ή/και από ύλη φυτικής, ζωικής ή μικροβιακής προέλευσης, πλην των τροφίμων. Παραδείγματα αρωματικών παρασκευασμάτων αποτελούν το εκχύλισμα μέντας, το εκχύλισμα βανίλιας, το έλαιο πορτοκαλιού.
- **αρωματικές ύλες θερμικής επεξεργασίας** (thermal process flavorings). Τα προϊόντα αυτά λαμβάνονται ύστερα από θερμική επεξεργασία μείγματος συστατικών που δεν έχουν αναγκαστικά αρωματικές ιδιότητες και από τα οποία ένα τουλάχιστον περιέχει άζωτο (αμινική ομάδα) και ένα άλλο είναι ανάγον σάκχαρο, οπότε και κατά την παραγωγική διαδικασία

αναπτύσσεται η σχετική αρωματική ύλη. Ως τέτοιο παράδειγμα παρατηρείται η ανάδειξη αρώματος στα τρόφιμα κατά το ψήσιμο π.χ. του κρέατος ή του ψωμιού. Ουσίες που ανήκουν στην κατηγορία αυτή χρησιμοποιούνται για τον αρωματισμό διαφόρων προϊόντων σάλτσας, σως και σούπας.

- **αρτύματα καπνιστών τροφίμων** (smoke flavorings). Ως τέτοια θεωρούνται τα προϊόντα που λαμβάνονται με κλασματοποίηση και απομόνωση καθαρού συμπυκνωμένου καπνού, τα οποία προστίθενται στα τρόφιμα κυρίως για να αποδώσουν/προσδώσουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που επιτυγχάνονται με την παραδοσιακή μέθοδο της κάπνισης.

- **πρόδρομες αρωματικές ύλες** (flavour precursors). Αφορούν προϊόντα, τα οποία αυτά καθ' αυτά δεν διαθέτουν αναγκαστικά αρωματικές ιδιότητες, αλλά η αρωματική τους ιδιότητα προκύπτει κατά την επεξεργασία τροφίμου με διάσπαση ή αντίδραση με άλλα συστατικά. Ως παράδειγμα αναφέρονται οι υδατάνθρακες, τα ολιγοπεπτίδια και τα αμινοξέα.

- **άλλες αρωματικές ύλες ή μείγματα αυτών** (other flavorings). Είναι ουσίες, οι οποίες δεν κατατάσσονται στις ανωτέρω κατηγορίες, αλλά όταν προστεθούν στα τρόφιμα προσδίδουν άρωμα ή/και γεύση. Ως τέτοιο παράδειγμα είναι ο αιθέρας ρούμι, που αποτελεί μείγμα διαφορετικών αρωματικών συστατικών.

- οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που επιτυγχάνονται με την παραδοσιακή μέθοδο της κάπνισης (*E.Φ.Ε.Τ. 2012*).

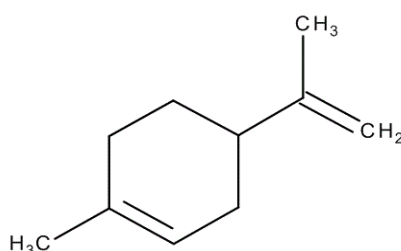
2.3 Αρωματικές Ύλες που Χρησιμοποιήθηκαν

2.3.1 Λεμονένιο (dl-limonene)

Το λεμονένιο αποτελεί ένα χαμηλής τοξικότητας, βιοδιασπώμενο τερπένιο και διαθέτει μια ισχυρή μυρωδιά πορτοκαλιού. Το λεμονένιο (ή αλλιώς dl-λεμονένιο ή διπεντένιο) είναι ρακεμικό μείγμα των d- και l- ισομερών του και αποτελεί ένα τερπένιο το οποίο έχει εξαμελή δακτύλιο. Το λεμονένιο παίρνει το όνομα του από το λεμόνι. Η φλούδα του λεμονιού αλλά και άλλα εσπεριδοειδή και φρούτα περιέχουν σημαντικές ποσότητες του, η οποίες παίζουν βασικό ρόλο στην οσμή του (*Παναγιώτου, Πάτρα 2006*).

Το λεμονένιο διατίθεται στο εμπόριο από τα εσπεριδοειδή και αυτό επιτυγχάνεται με δύο μεθόδους: α) με φυγοκεντρικό διαχωρισμό και β) με την απόσταξη ατμού. Το λεμονένιο βρίσκει χρήση σε καλλυντικά προϊόντα, επίσης χρησιμοποιείται για την παρασκευή τροφίμων και συγκεκριμένων φαρμάκων αλλά και ως αρωματική ουσία στην αρωματοποιία.

Έχει χημικό τύπο $C_{10}H_{16}$ και το μοριακό του βάρος είναι 136,24 (*Pubchem, 2004*). Το dl-λεμονένιο είναι άχρωμο και το σημείο ζέσεώς του είναι από $178^{\circ}C$. Το ειδικό του βάρος είναι 0,84 και η τάση ατμών είναι μικρότερη από 3 mm Hg στους $14,4^{\circ}C$ (*Buhl & Roberge, 1999*).

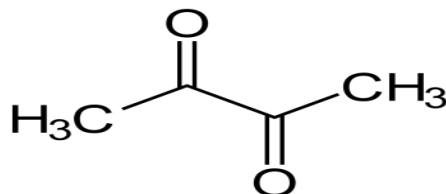


Σχήμα 1: Απεικόνιση χημικής ένωσης του dl- λεμονένιου

2.3.2 Διακετύλιο (Diacetyl)

Το διακετύλιο ή 2,3 βουτανοδιόνη είναι μια οργανική ένωση και αποτελεί ένα τεχνητό άρωμα βουτύρου. Η κύρια χρήση του είναι να προστίθεται στις συσκευασίες ποπ–κορν για φούρνους μικροκυμάτων, σε μαργαρίνες, καθώς και σε πολλά άλλα προϊόντα γιατί έχει την ιδιότητα να προσδίδει, εκτός από την μυρωδιά του βουτύρου, και την γεύση του.

Το διακετύλιο είναι ένα πτητικό υλικό με κίτρινο ή πράσινο χρώμα σε υγρή φάση και έχει έντονη γεύση βουτύρου. Ο μοριακός τύπος είναι $C_4H_6O_2$, και το σημείο ζέσεώς του είναι στους $88^{\circ}C$, ενώ η μοριακή μάζα του είναι 86,0892 g/mol και η πυκνότητα 990 kg/m^3 (*Pubchem, 2004*).

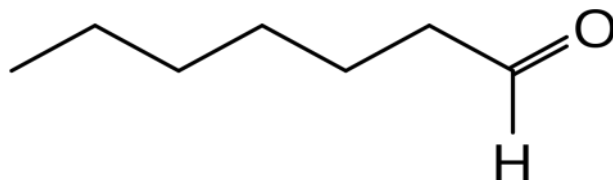


Σχήμα 2: Απεικόνιση χημικής ένωσης του διακετύλιου

2.3.3 Επτανάλη (Heptanal)

Η επτανάλη (ή επταναλδεΐδη) είναι αλκυλοαλδεΐδη. Είναι άχρωμο υγρό που περιγράφεται από ισχυρή φρουτώδη οσμή, το οποίο βρίσκει χρήση σε συστατικά αρωμάτων και σε λιπαντικά έλαια. Η πηγή άντλησής της είναι το καστορέλαιο και λαμβάνεται με απόσταξη υπό χαμηλή πίεση. Ωστόσο, συντίθεται με αποικοδόμηση των εστέρων του ρικινελαικού οξέος.

Ο μοριακός τύπος είναι $C_7H_{14}O$ και έχει μοριακή μάζα 114,18. Η πυκνότητα του είναι 0,80902 gr/ml στους 30°C. Το σημείο τήξεως είναι -43,3°C και το σημείο ζέσεως 152,8°C (Pubchem, 2004).

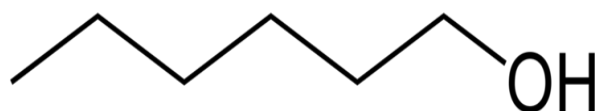


Σχήμα 3: Απεικόνιση χημικής ένωσης της επτανάλης

2.3.4 Εξανόλη (1-hexanol)

Η 1-εξανόλη αποτελεί μια οργανική αλκοόλη. Είναι ελαφρώς διαλυτή στο νερό και άχρωμή ενώ παράλληλα δίνει τη δυνατότητα της ανάμειξής της με αιθανόλη και αιθέρα. Η παραγωγή της οφείλεται στον ολιγομερισμό του αιθυλενίου με τη χρήση τριαιθυλαργιλίου.

Ο μοριακός τύπος είναι $CH_3(CH_2)_5OH$ ενώ η μοριακή του μάζα 102,17 g/mol². Η πυκνότητα είναι 0,8136 g/cm³, το σημείο τήξεως είναι στους -53°C και το σημείο ζέσεως στους 157°C. Τέλος, η διαλυτότητά της στο νερό είναι 5,9 g/L στους 20°C (Pubchem, 2004).



Σχήμα 4: Απεικόνιση χημικής ένωσης 1-εξανόλη

3. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

3.1 Ιστορική Αναδρομή

Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού η οποία εφαρμόζεται σε όλες τις επιστήμες. Εφευρέθηκε στις αρχές του 20 αιώνα από τον Ρώσο βοτανολόγο Mikhail Tsweet.

Η πρώτη εφαρμογή της χρωματογραφίας έγινε από εκείνον με σκοπό να διαχωρίσει φυσικές χρωστικές, όπως χλωροφύλλες και ξανθοφύλλες με διαβίβαση διαλύματος με ουσίες όπου εκείνες εμφανιζόντουσαν ως χρωματιστές ζώνες. Σε αυτό οφείλεται η εύρεση καινούριων τεχνικών χρωματογραφίας, αλλά και η ανάγκη των επιστημόνων για την εύρεση καλύτερων μεθόδων για πολύπλοκα μείγματα.

Η σημαντικότητα της τεχνικής αυτής αποδεδεικνύεται από το ότι το Nobel Χημείας το 1952 δόθηκε στον A.J.P. Martin και R.L. Synge για τις εφευρέσεις στον τομέα της χρωματογραφίας. Επιπλέον, δόθηκαν πολλά βραβεία Nobel που βασίζονται σε έρευνες που είχαν ως κύρια τεχνική την χρωματογραφία (*Καραγιάννης & Ευσταθίου, 2007*).

3.2 Γενική περιγραφή της χρωματογραφίας

Ο όρος χρωματογραφία χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει μια ομάδα μεθόδων, των οποίων ο σκοπός είναι να διαχωρίσουν τις ουσίες σύνθετων μειγμάτων, οι οποίες έχουν παραπλήσιες χημικές ιδιότητες.

Πολλές φορές, η χρωματογραφία είναι ο μόνος τρόπος διαχωρισμού των ουσιών αυτών. Σε όλους τους διαχωρισμούς της χρωματογραφίας το δείγμα διαλύεται σε μια κινητή φάση (mobile phase), η οποία κατηγοριοποιείται είτε σε αέριο, είτε σε υγρό ή σε υπερκρίσιμο ρευστό. Έπειτα, η κινητή φάση διέρχεται εξαναγκασμένα από μια στατική φάση, η οποία είναι καθηλωμένη σε μία στήλη ή σε μία στερεή επιφάνεια. Η επιλογή των δύο φάσεων γίνεται έτσι, ώστε τα συστατικά του δείγματος να κατανέμονται σε διαφορετικό βαθμό μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης κατά τη διέλευσή τους μέσω αυτών. Τα συστατικά των οποίων γίνεται

ισχυρότερη κατακράτηση από τη στατική φάση κινούνται αργά κατά τη ροή της κινητής φάσης, ενώ τα συστατικά των οποίων γίνεται ασθενέστερη κατακράτηση, κινούνται με ταχύτερους ρυθμούς. Λόγω των διαφορών αυτών στην ευκινησία, όταν τα συστατικά αυτά διαχωρίζονται, το καθένα καταλαμβάνει ξεχωριστές ζώνες (bands), και έτσι μπορεί να γίνει ο ποσοτικός ή/και ποιοτικός προσδιορισμός τους (Καραγιάννης & Ευσταθίου, 2007).

3.3 Ταξινόμηση των χρωματογραφικών τεχνικών

Οι χρωματογραφικές τεχνικές ταξινομούνται με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος είναι με βάση το είδος των κινητών και στατικών φάσεων που βρίσκονται σε επαφή. Στη χρωματογραφία στήλης, η στατική φάση συγκρατείται σε μια στενή στήλη στην οποία εφαρμόζεται πίεση και έτσι εξαναγκάζει την κινητή φάση να διέλθει από αυτήν. Στην επίπεδη χρωματογραφία (*planar chromatography*), η στατική φάση είναι στερεωμένη σε μια επίπεδη πλάκα ή στους πόρους ενός χαρτιού. Στη δεύτερη περίπτωση η κινητή φάση κινείται μέσω της στατικής φάσης με τριχοειδή φαινόμενα ή με την επίδραση της βαρύτητας.

Ένας άλλος, πιο ουσιαστικός τρόπος ταξινόμησης των χρωματικών μεθόδων είναι με βάση τον τύπο των στατικών και κινητών φάσεων και στο είδος των ισορροπιών που επιδρούν στην ανταλλαγή των διαλυμένων ουσιών μεταξύ των δύο φάσεων. Στον Πίνακα 1 στη συνέχεια αναφέρονται οι τρεις γενικές κατηγορίες χρωματογραφιών: η υγρή χρωματογραφία (*liquid chromatography, LC*), η αέρια χρωματογραφία (*gas chromatography, GC*) και η χρωματογραφία υπερκρίσιμου ρευστού (*supercritical fluid chromatography, SFC*). Όπως φαίνεται και από τις ονομασίες, η κινητή φάση των τριών αυτών χρωματογραφιών είναι υγρή, αέρια και ένα υπερκρίσιμο ρευστό, αντίστοιχα. Επιπλέον, όπως φαίνεται στη δεύτερη στήλη του πίνακα, αρκετές από τις ειδικές τεχνικές αποτελούν υποκατηγορία της καθεμίας από τις δύο πρώτες κατηγορίες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι μόνο η υγρή χρωματογραφία έχει τη δυνατότητα να εφαρμόζεται και σε στήλες αλλά και σε επίπεδες επιφάνειες, ενώ η αέρια χρωματογραφία και η χρωματογραφία υπερκρίσιμου ρευστού περιορίζονται σε διαδικασίες στηλών στον οποίων τα τοιχώματα περιέχεται η κινητή φάση (Καραγιάννης & Ευσταθίου, 2007).

Πίνακας 1: Ταξινόμηση των χρωματογραφικών τεχνικών

Γενική ταξινόμηση	Ειδική τεχνική	Στατική φάση	Τύπος ισορροπίας
1. Αεριοχρωματογραφία (gas chromatography, GC)	α. Αερίου-υγρού (GLC)	Υγρό προσροφημένο ή συνδεδεμένο σε επιφάνεια στερεού	Κατανομή μεταξύ αερίου και υγρού
	β. Αερίου-στερεού	Στερεό	Προσρόφηση
2. Υγροχρωματογραφία (liquid chromatography, LC) (κινητή φάση: υγρό)	α. Υγρού-υγρού ή κατανομής	Υγρό προσροφημένο ή συνδεδεμένο σε στερεή επιφάνεια	Κατανομή μεταξύ δύο μη αναμίξιμων υγρών Προσρόφηση
	β. Υγρού-στερεού ή προσρόφησης	Στερεό	
	γ. Ιοντοανταλλαγή	Ιοντοανταλλακτική ρητίνη	Ιονοανταλλαγή
	δ. Αποκλεισμός μεγέθους	Υγρό στα διάκενα ενός στερεού πολυμερούς	Κατανομή/κοσκίνισμα
	ε. Συγγένεια	Υγρό ειδικό για μια ομάδα, συνδεδεμένο σε μια επιφά- νεια στερεού.	Κατανομή μεταξύ επιφά- νειας υγρού και κινητού υγρού
3. Χρωματογραφία υπερ- κρίσιμου ρευστού (su- percritical-fluid chromato- graphy, SFC) (κινητή φά- ση: υπερκρίσιμο ρευστό)		Οργανικά μόρια συνδεδε- μένα (χημικώς) σε στερεή επιφάνεια	Κατανομή μεταξύ υπερ- κρίσιμου ρευστού και συν- δεδεμένης επιφάνειας

Πηγή: Παπαδογιάννης και Σαμανίδου (2001)

4. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

4.1 Γενική Περιγραφή Αέριας Χρωματογραφίας

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται σήμερα για την ανάλυση πτητικών ουσιών σε τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου, βιομηχανίες αρωματοποιίας κτλ. Στην αέρια χρωματογραφία ο διαχωρισμός των συστατικών του εξατμισθέντος δείγματος λαμβάνει χώρα σε μια στήλη της οποίας η κινητή φάση είναι αέρια, ενώ η στατική είναι υγρή ή στερεή.

Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχουν δύο τύποι αέριας χρωματογραφίας: η χρωματογραφία αέριου-στερεού (gas-solid chromatography, GCS) και η χρωματογραφία αέριου-υγρού (gas-liquid chromatography, GLC).

Ως αέρια χρωματογραφία καλείται συνήθως η χρωματογραφία αέριου-υγρού καθώς είναι η πιο διαδεδομένη σε όλους τους κλάδους των θετικών επιστημών. Στη χρωματογραφία αέριου-στερεού χρησιμοποιείται στερεή στατική φάση και η κατακράτηση των αναλυτών είναι αποτέλεσμα φυσικής προσρόφησης. Η τεχνική αυτή δεν χρησιμοποιείται συχνά εκτός από τις περιπτώσεις όπου διαχωρίζονται ορισμένα αέρια με χαμηλό μοριακό βάρος. Αυτό συμβαίνει διότι κατά τη διάρκεια της χρωματογραφίας κατακρατούνται μόνιμα δραστικά ή πολικά μόρια και εμφανίζεται έντονα ουρά στις κορυφές έκλουσης (ως συνέπεια του μη γραμμικού χαρακτήρα του μηχανισμού προσρόφησης).

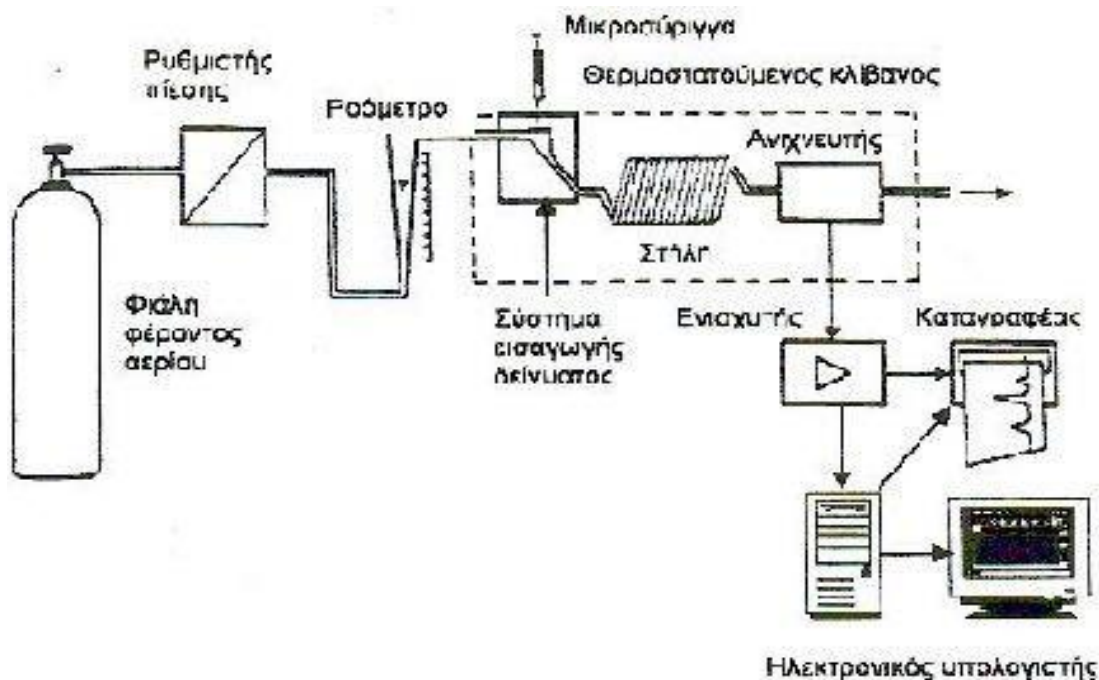
Κατά τη χρωματογραφία αέριου-υγρού η κατανομή του αναλυτή γίνεται μεταξύ της αέριας κινητής και μιας υγρής φάσης, η οποία είναι προσκολλημένη στην επιφάνεια ενός αδρανούς στερεού ή στα τοιχώματα ενός τριχοειδούς σωλήνα. Η πρώτη αναφορά της χρωματογραφίας αέριου-υγρού έγινε το 1941 από τους Martin και Synge, οι οποίοι ανέπτυξαν επίσης τη χρωματογραφία κατανομής υγρού-υγρού. Ωστόσο, χρειάστηκαν πάνω από 10 χρόνια για να αναδειχθεί πειραματικά η πρακτική αξία της χρωματογραφίας αέριου-υγρού ώστε η τεχνική να αρχίσει να χρησιμοποιείται ως εργαλείο ρουτίνας στο εργαστήριο. Οι ρυθμοί με τους οποίους έγινε η ανάπτυξη αναλυτικών εφαρμογών με την τεχνική αυτή όμως ήταν ταχύτατοι.

Έτσι, σήμερα χρησιμοποιούνται σχεδόν ένα εκατομμύριο αεριοχρωματογράφοι σε όλο τον κόσμο (Καραγιάννης & Ευσταθίου, 2007).

4.2 Οργανολογία Αέριου Χρωματογράφου

Κατά τη χρωματογραφία αερίου-υγρού το φέρον αέριο, που αποτελεί την κινητή φάση (το οποίο είναι συνήθως ήλιον, άζωτο, αργό ή υδρογόνο) βρίσκεται σε μια φιάλη υψηλής πίεσης και οδηγείται στη στήλη μέσα από ρυθμιστές παροχής. Για να πραγματοποιηθεί ο χρωματογραφικός προσδιορισμός, το υγρό δείγμα εισάγεται με μια μικροσύριγγα σε ποσότητα 1 μL μέσα στη στήλη, διαμέσου ενός διαφράγματος, το οποίο βρίσκεται στην κορυφή της στήλης και είσοδο του οργάνου. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και με σωστά σχεδιασμένες συνθήκες πίεσης, παροχής του φέροντος αερίου και θερμοκρασίας, το δείγμα εξατμίζεται, εξαερώνεται και διαχωρίζεται μέσα στη στήλη.

Ο μοναδικός ρόλος του φέροντος αερίου είναι να διακινεί το μείγμα κατά μήκος της στήλης, χωρίς να επιδρά με τα μόρια αυτού. Αφού το δείγμα κάνει όλη τη διαδρομή κατά μήκος της στήλης περνάει στη συνέχεια στον ανιχνευτή, όπου ανιχνεύει τα διάφορα συστατικά του και δίνει τα αντίστοιχα ηλεκτρικά σήματα. Τα σήματα αυτά ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα, το οποίο είναι συνδεδεμένο με έναν μικροϋπολογιστή. Η διαδικασία αυτή φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Καραγιάννης & Ευσταθίου, 2007).



Σχήμα 5. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης ενός αέριου χρωματογράφου

4.2.1 Φέρον αέριο

Στην αέρια χρωματογραφία, βρίσκει χρήση ως κινητή φάση ένα αέριο, το οποίο καλείται φέρον αέριο. Τα συνήθη αέρια που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως το ήλιον, το άζωτο, το αργό και το υδρογόνο.

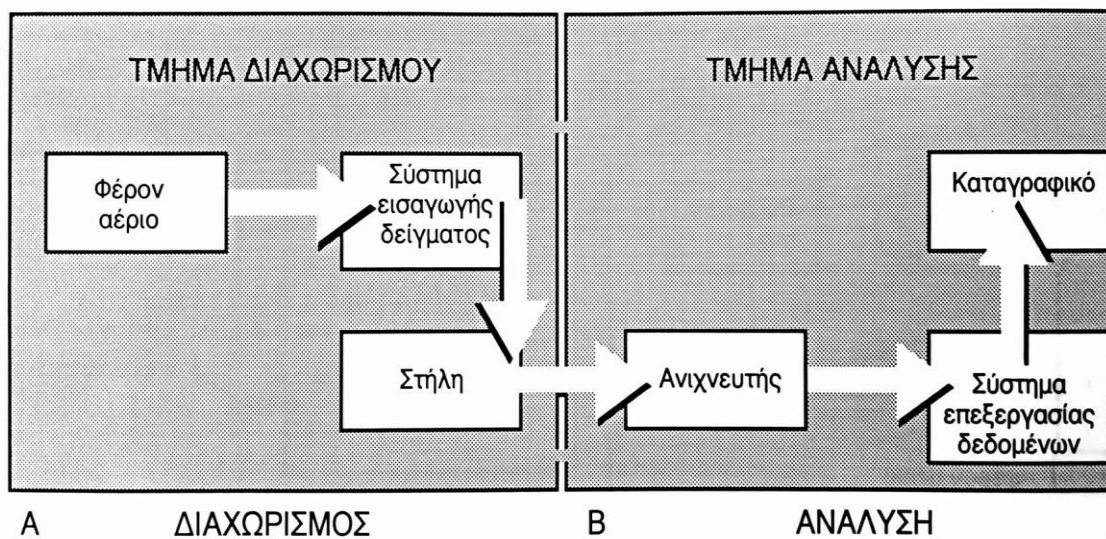
Η λειτουργία έχει ως εξής: το φέρον αέριο ξεκινάει από την φιάλη υψηλής πίεσης, διέρχεται μέσα από ρυθμιστές παροχής αερίου και καταλήγει στη στήλη. Το δείγμα εισάγεται με την βοήθεια μικροσύριγγας στην βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος, η οποία βρίσκεται στην κορυφή της στήλης. Στη συνέχεια, τα συστατικά του δείγματος παρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και ως τελικό αποτέλεσμα έχουμε τον διαχωρισμό αυτών. Τα κλάσματα ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή και τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται από το καταγραφικό είτε καταλήγουν σε μικροϋπολογιστή. Σε κάποιες περιπτώσεις υπάρχει μια διάταξη όπου εκεί γίνεται η συλλογή των κλασμάτων και υπάρχει επίσης ένα ροόμετρο, το οποίο ελέγχει την ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου.

Όσον αφορά τον αέριο χρωματογράφο, αποτελείται από δύο κυρίως τμήματα. Πρώτον, από το φέρον αέριο αλλά και το κύριο μέρος του χρωματογράφου όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός και δεύτερον από το σύστημα ανίχνευσης, καταγραφής και αποτίμησης του σήματος (Σχήμα 6).

Επιπλέον, ως φέρον αέριο μπορεί να γίνει η χρήση κάθε αερίου που βρίσκεται σε υπερκάθαρη κατάσταση, το οποίο όμως έχει την δυνατότητα να διαχωριστεί στον ανιχνευτή από τα άλλα συστατικά του δείγματος. Βάση τα παραπάνω, καταλήγουμε στο ότι γίνεται να χρησιμοποιηθεί ως φέρον αέριο το ήλιον, το άζωτο, το αργό καθώς και το υδρογόνο.

Υπάρχουν όμως κάποιες προϋποθέσεις όπου, αρχικά, το φέρον αέριο θα πρέπει να είναι αδρανές αλλά και να μην περιέχει προσμίξεις. Ακόμα, να μην περιέχεται οξυγόνο σε αυτό, γιατί η ύπαρξή του μπορεί να οδηγήσει στην οξειδωση της στατικής φάσης που θα έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή της στήλης, ειδικά εάν αυτή ανήκει στην κατηγορία των τριχοειδών στηλών. Το φέρον αέριο, επιπλέον, θα πρέπει να είναι τελείως απαλλαγμένο από κάθε ίχνος υγρασίας γιατί μπορεί να απενεργοποιηθεί έτσι η στατική φάση.

Το αέριο αυτό επιλέγεται με βάση τον τύπο του ανιχνευτή που θα χρησιμοποιηθεί και τέλος, η ρύθμιση της παροχής του γίνεται με συγκεκριμένες βαλβίδες και ροόμετρα (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).



Σχήμα 6. Βασικά μέρη αέριου χρωματογράφου. Α μέρος πραγματοποιείται ο διαχωρισμός ενώ στην Β η ανάλυση

4.2.2 Εισαγωγή δείγματος

Η εισαγωγή του δείγματος στη στήλη γίνεται με μια μικροσύριγγα μέσω ενός ελαστικού διαφράγματος ή μιας βαλβίδας.

Ένα υγρό δείγμα εισάγεται σε ποσότητα 0,1-20 μL . Η εισαγωγή δεν πρέπει να γίνεται σε μεγαλύτερες ποσότητες και με αργό ρυθμό γιατί τότε ο διαχωρισμός είναι κακός, αντίθετα εισάγεται γρήγορα μέσα στη στήλη. Αφού εισαχθεί, το φέρον αέριο οδηγεί το δείγμα μέσα στη στήλη και με τις σωστές συνθήκες παροχής φέροντος αερίου, πίεσης και θερμοκρασίας, το δείγμα εξατμίζεται, εξαερώνεται και διαχωρίζεται μέσα σε αυτήν.

Αντίθετα, αν το δείγμα είναι αέριο εισάγεται ποσότητα 1-10 ml. Τα συστατικά που αναλύονται στα αέρια δείγματα βρίσκονται σε χαμηλή συγκέντρωση και έτσι είναι απαραίτητο να εισάγουμε στη στήλη μεγάλες ποσότητες (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).

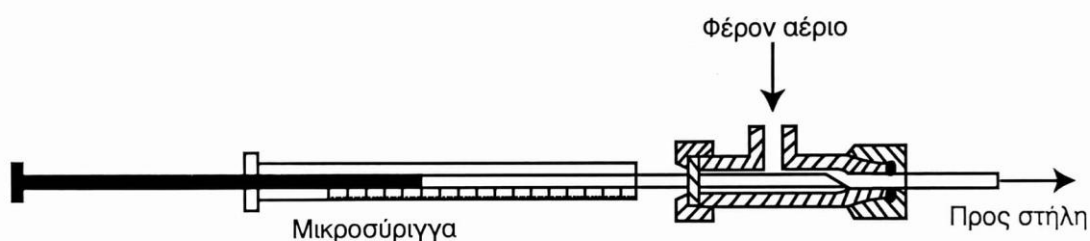
4.2.3 Στήλες

Ο βασικότερος παράγοντας ο οποίος καθορίζει το αποτέλεσμα ενός πειράματος είναι η χρωματογραφική στήλη (*column*). Ουσιαστικά, αποτελεί έναν σωλήνα που είναι κατασκευασμένος από γυαλί ή από ανοξείδωτο χάλυβα και περιέχει διάφορα υλικά ανάλογα με τα συστατικά που πρέπει να διαχωριστούν (στήλες υλικού πλήρωσης, *packed columns*). Οι στήλες έχουν ελικοειδή μορφή και η διάμετρος τους είναι αρκετά μικρή.

Πλέον, έχουν επικρατήσει οι τριχοειδείς στήλες που το μήκος του μπορεί να φτάσει και στα 120m και οι οποίες στο εσωτερικό τους περιέχουν διάφορα υλικά (*coated capillary glass columns*).

Αρχικά, το δείγμα με όγκο 1 μL τοποθετείται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης, με την βοήθεια μιας μικροσύριγγας, διαμέσου μιας ελαστικής πλακέτας, είτε ενός διαφράγματος, είτε μιας βαλβίδας (Σχήμα 7).

Η ικανότητα διαχωρισμού καθώς και η ταχύτητα εξαρτώνται κυρίως από τη θερμοκρασία. Για τον παραπάνω λόγο, η στήλη είναι τοποθετημένη σε έναν φούρνο ελέγχου θερμοκρασίας (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).



Σχήμα 7. Μικροσύριγγα για την εισαγωγή του δείγματος

4.2.4 Φούρνος του αέριου χρωματογράφου

Η θερμοκρασία της στήλης επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το διαχωρισμό των συστατικών. Ο χρόνος συγκράτησης για κάθε συστατικό μπορεί να υποδιπλασιαστεί αν η θερμοκρασία αυξηθεί κατά 30°C . Έτσι, η στήλη βρίσκεται μέσα σε έναν θερμοστατούμενο φούρνο, με

ακρίβεια $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ή $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$, ενώ το φάσμα των θερμοκρασιών που πρέπει να καλύπτονται είναι από 50°C μέχρι και 450°C .

Οι συνθήκες που επικρατούν στον κλίβανο μέσα στον οποίο είναι τοποθετημένη η στήλη πρέπει να είναι αυστηρά επαναλήψιμες. Γι' αυτό, οι φούρνοι που κατασκευάζονται σήμερα είναι ηλεκτρονικοί με σωστό εξαερισμό και ελεγχόμενοι από μικροϋπολογιστές (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).

5. ANIXNEYTES

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της αέριας χρωματογραφίας είναι η ποικιλία των ανιχνευτών που είναι διαθέσιμοι. Αυτοί περιλαμβάνουν τους καθολικούς ανιχνευτές, όπως οι ανιχνευτές ιοντισμού φλόγας και οι εκλεκτικοί ανιχνευτές, αλλά και οι φωτομετρικοί και θερμοιωνικοί ανιχνευτές φλογών. Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι ανιχνευτές, αποκλείοντας το φασματόμετρο μάζας, περιγράφονται στα εξής τμήματα. (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).

Ο ιδανικός ανιχνευτής ενός αεριοχρωματογράφου θα πρέπει να έχει:

1. Ικανοποιητική ευαισθησία. Οι ευαισθησίες των σύγχρονων ανιχνευτών κυμαίνονται στη περιοχή των 10^{-8} - 10^{-15} g ουσίας/s.
2. Σταθερότητα και επαναληψιμότητα.
3. Γραμμική απόκριση.
4. Περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τουλάχιστον 400°C .
5. Σύντομους χρόνους απόκρισης ανεξαρτήτως από τη ταχύτητα ροής.
6. Εξαιρετική αξιοπιστία και ευκολία στη χρήση.
7. Παρόμοια απόκριση προς όλες τις διαχωριζόμενες ουσίες ή εκλεκτική απόκριση προς τη προσδιοριζόμενη ουσία.
8. Να μην καταστρέφει το δείγμα.

Παράλληλα, οι διάφορες κατηγορίες ανιχνευτών αέριων χρωματογράφων, ανάλογα με την επιθυμητή προς ανάλυση ουσία, είναι οι εξής:

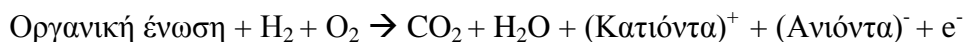
- Ανιχνευτής Ιοντισμού Φλόγας (Flame Ionization Detector, F.I.D.)
- Ανιχνευτής Δέσμευσης Ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector, E.C.D.)
- Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, T.C.D.)
- Ανιχνευτής Ιοντισμού Αλκαλικής Φλόγας (Alkali Flame Ionization Detector A.F.I.D.)
- Ανιχνευτής Πλάσματος (Plasma Detector, P.D.)
- Ανιχνευτής Ηλεκτρολυτικής Αγωγιμότητας (Electrolytic Conductivity Detector)

- Ανιχνευτής Χημειοφωτάυγειας Θείου (Sulfur Chemiluminescence Detector, S.C.D.)
- Φωτομετρικός Ανιχνευτής Φλόγας (Flame Photometric Detector, F.P.D.)
- Ανιχνευτής Φωτοϊονισμού (Photoionization Detector, P.I.D.) κ.α.

5.1 Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας (Flame Ionization Detector, F.I.D)

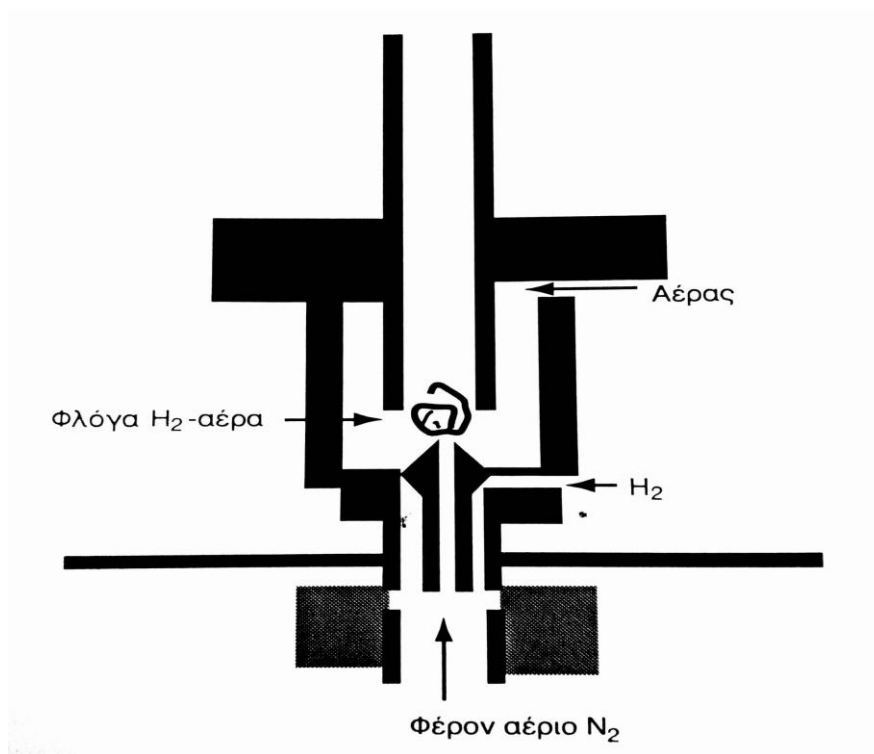
Στην παρούσα πειραματική μελέτη χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής ιονισμού φλόγας. Η λειτουργία του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας στηρίζεται στο ότι μια οργανική ένωση καίγεται σε μία φλόγα υδρογόνου και αέρα, με αποτέλεσμα να παράγονται ιόντα.

Ο μηχανισμός καύσης μπορεί να αποδοθεί με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η συλλογή των ιόντων γίνεται πάνω σε ένα ζεύγος πολωμένων ηλεκτροδίων μέσα στον ανιχνευτή (Σχήμα 8) και το παραγόμενο ρεύμα ενισχύεται στον ενισχυτή και καταγράφεται.

Ωστόσο, ο λύχνος του ανιχνευτή είναι μεταλλικός και ταυτόχρονα αποτελεί τον ένα πόλο του ηλεκτροδίου, ενώ ο άλλος πόλους συλλέγει τα ιόντα και έχει μορφή σωλήνα.



Σχήμα 8: Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, F.I.D.)

Για τις περισσότερες διατάξεις αέριας χρωματογραφίας χρησιμοποιείται ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας καθώς δίνει καλή γραμμικότητα μέχρι την τάξη του 10^7 , επίσης έχει χαμηλό όριο ανίχνευσης 10^9 g και έχει την ικανότητα να ανιχνεύει όλες τις οργανικές ενώσεις. Ωστόσο, οι ανιχνευτές ιονισμού φλόγας δεν έχουν την δυνατότητα να ανιχνεύουν H_2 , H_2S , CO , CO_2 , COS , SO_2 , $HCOOC$, $HCHO$ καθώς και πτητικές ανόργανες ενώσεις.

Συμπεραίνουμε ότι ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας είναι εκλεκτικός αλλά μας δίνει την δυνατότητα να γίνεται χρήση νερού ή διθειάνθρακα ως διαλύτες, στην περίπτωση όμως που χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα οι καμπύλες του Gauss δεν είναι συμμετρικές.

Παρόλο που ο συγκεκριμένος ανιχνευτής αποκρίνεται σχεδόν σε όλες τις οργανικές ενώσεις, η απόκριση βασίζεται στο είδος της οργανικής ένωσης που αναλύεται.

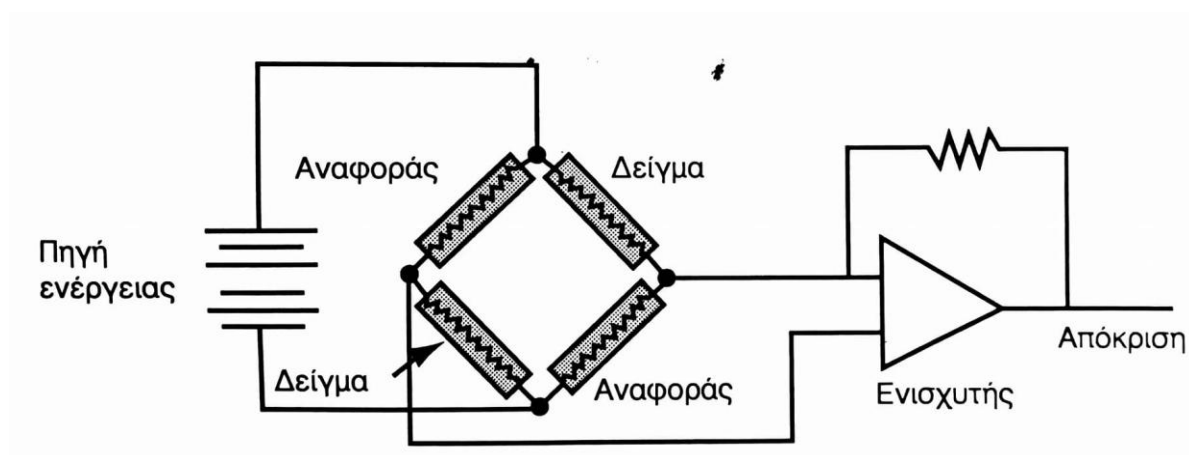
Ο *F.I.D* αποκρίνεται γρήγορα είναι αξιόπιστος και ρυθμίζεται εύκολα η λειτουργία του (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).

5.2 Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector T.C.D)

Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας αποτελεί έναν από τους αρχικούς ανιχνευτές που κατασκευάστηκαν για την αέρια χρωματογραφία.

Αποτελείται από ένα μεταλλικό πλαίσιο, το οποίο περιέχει στις τέσσερις πλευρές του τέσσερις αντιστάσεις (Σχήμα 9). Οι αντιστάσεις αυτές υπάρχουν σε κανάλια όπου περνά το φέρον αέριο.

Όσον αφορά τα κανάλια αυτά, είναι διαμορφωμένα κατά ζεύγη και από το ένα ζεύγος περνά καθαρό φέρον αέριο, ενώ από το άλλο περνά φέρον αέριο με δείγμα. Επιπλέον, τα κανάλια είναι απόλυτα αντιστρεπτά και υπάρχει η δυνατότητα να αντιστραφεί η ροή οποιαδήποτε στιγμή χρειαστεί. Οι τέσσερις αντιστάσεις συνδέονται μεταξύ τους σε γέφυρα Whetstone (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).



Σχήμα 9: Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector T.C.D.)

Τα κανάλια πρέπει να σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μην υπάρχει καθυστέρηση της ροής του δείγματος, γιατί έτσι καταστρέφεται η συμμετρία της καμπύλης του Gauss.

Οι πρώτοι ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας σχεδιάστηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να δίνουν μια σταθερή ροή ρεύματος ή ένα σταθερό δυναμικό. Αυτός ο σχεδιασμός όμως παρουσίασε δύο βασικά μειονεκτήματα. Πρώτον, οι αντιστάσεις που υπάρχουν στο κανάλι του δείγματος αναπτύσσουν υψηλές θερμοκρασίες, που έχει ως αποτέλεσμα να καταστρέφεται η γραμμικότητα

και να διαλύεται η συμμετρία των καμπυλών του Gauss και αυτό οφείλεται στο μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας. Δεύτερο μειονέκτημα αποτελεί ότι κάθε διακοπή της ροής του φέροντος αερίου έχει σαν αποτέλεσμα την καταστροφή των αντιστάσεων λόγω υπερθέρμανσης.

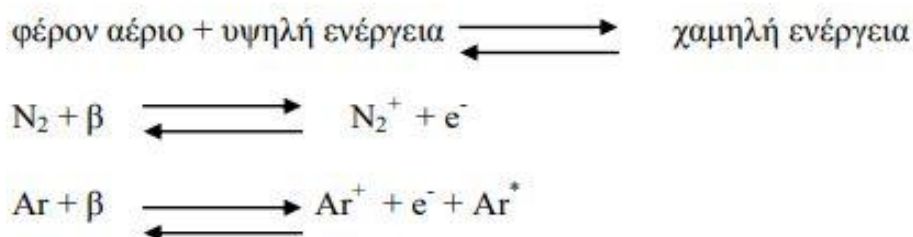
Οι ανιχνευτές αυτοί ανιχνεύουν όλες τις ενώσεις ενώ το όριο ανίχνευσης τους είναι της τάξης 10^{-7} και η γραμμικότητάς τους φθάνει μέχρι την τάξη του 10^4 .

Αποτελεί έναν ανιχνευτή με σχετικά χαμηλό κόστος, με απλή χρήση, δεν καταστρέφει τα δείγματα, ανιχνεύει όλες τις ουσίες και τέλος δεν απαιτείται η χρήση άλλων αερίων (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).

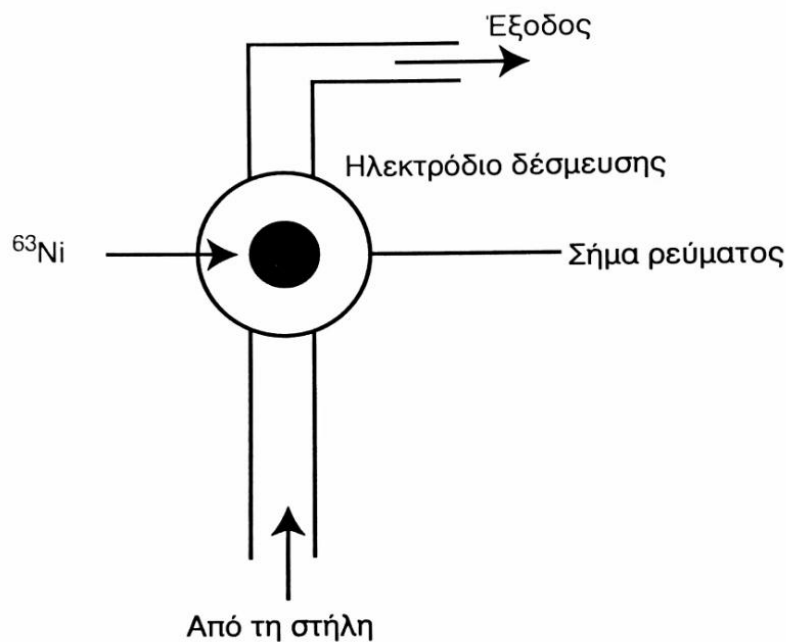
5.3 Ανιχνευτής Δέσμευσης Ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector E.C.D.)

Βάση του παρακάτω σχήματος, φαίνεται ότι το έκλουσμα από την στήλη διέρχεται πάνω σε ένα ραδιενεργό υλικό. Στη συνέχεια, ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην ραδιενεργό πηγή προκαλεί ιονισμό του φέροντος αερίου καθώς και την παραγωγή ενός σώματος ηλεκτρονίων (Σχήμα 10).

Το φαινόμενο που συμβαίνει στον θάλαμο ιονισμού μπορεί να αποδοθεί με την εξής αντίδραση:



Ο ανιχνευτής δέσμευσης ηλεκτρονίων αποτελεί έναν πολύ ευαίσθητο ανιχνευτή ειδικά στα αλογονοπαράγωγα, στους υπεροξειδικούς δεσμούς και στις νιτροενώσεις. Το όριο ανίχνευσης είναι της τάξης 10^{-12} g. Οπότε οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων που χρησιμοποιούνται δεν πρέπει να υπερβαίνουν την τάξη του 10^{-8} g (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).



Σχήμα 10: Ανιχνευτής δέσμησης ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector E.C.D.)

5.4 Ανιχνευτής Ιονισμού Αλκαλικής Φλόγας (Alkali Flame Ionization Detector A.F.I.D)

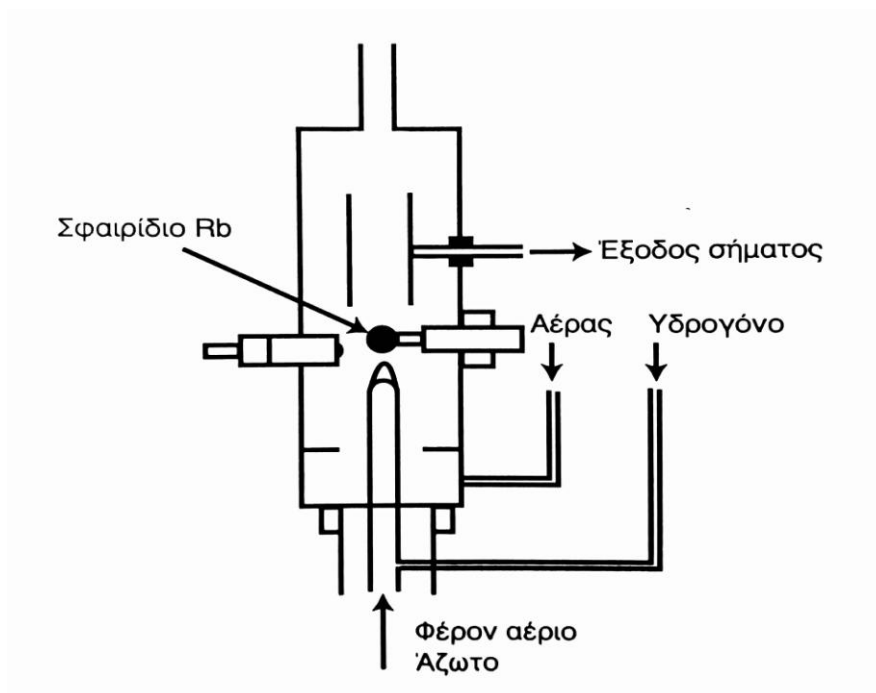
Ο ανιχνευτής ιονισμού αλκαλικής φλόγας A.F.I.D καλείται ωστόσο και θερμοϊονικός ανιχνευτής αζωτούχου φωσφόρου (TID ή NPD). Μοιάζει με τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας και η αρχή του στηρίζεται στην αύξηση της απόκρισης του κατά την ανίχνευση αζωτούχων ή φωσφορούχων οργανικών ενώσεων.

Ο A.F.I.D. αποτελεί έναν εκλεκτικό ανιχνευτή και αυτό τον κάνει πολύ εύχρηστο για την ανάλυση φυτοφαρμάκων και αρκετών αλκαλοειδών, τα οποία βρίσκονται στα φυτά.

Ο ανιχνευτής ιονισμού αλκαλικής φλόγας, σε σύγκριση με τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας, κάνει χρήση φλόγας με υψηλές ποσότητες υδρογόνου. Ωστόσο, η ευαισθησία του καθώς και η εκλεκτικότητα του επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την μεταβολή της ροής των διάφορων αερίων.

Όσον αφορά τη χρήση του, το θερμό αέριο ρέει γύρω από ένα ηλεκτρονικά θερμαινόμενο σφαιρίδιο, που έχει την όψη χάνδρας και αποτελείται από πυριτικό ρουβίδιο, με αποτέλεσμα να

παραχθεί πλάσμα θερμοκρασίας 600-800°C (Σχήμα 11). Στη συνέχεια το πλάσμα αυτό παράγει έναν υψηλό αριθμό ιόντων από τα μόρια που περιέχουν N ή P έχοντας ως αποτέλεσμα μεγάλο ρεύμα ιόντων (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).



Σχήμα 11: Ανιχνευτής Ιονισμού Αλκαλικής Φλόγας (Alkali Flame Ionization Detector A.F.I.D)

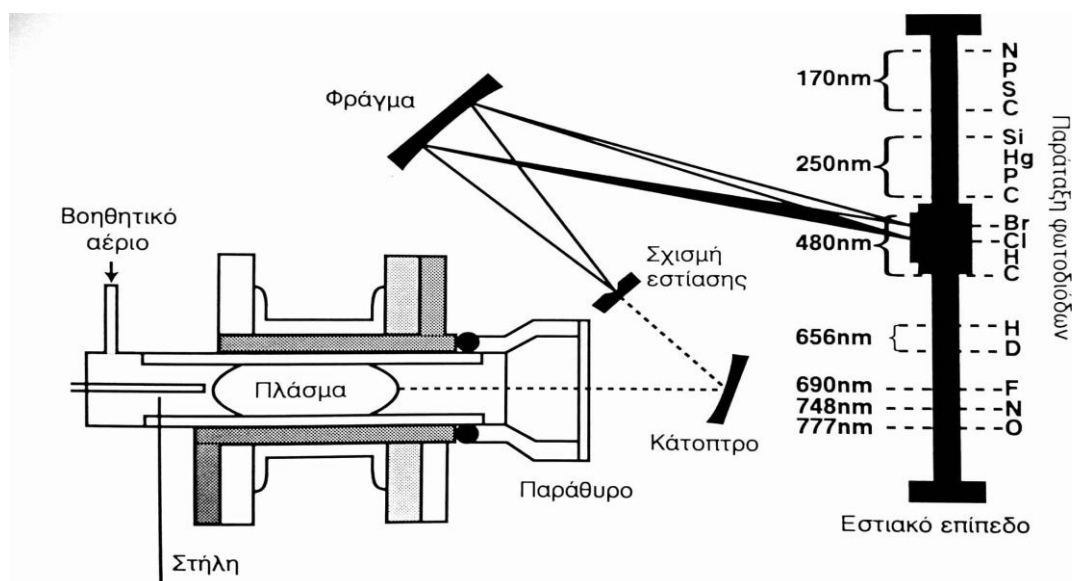
Το υδρογόνο καίγεται και λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που δημιουργούνται αναπτύσσονται ιόντα από τα άλατα των αλκαλιμετάλλων που υπάρχουν εσωτερικά στον ανιχνευτή.

Η γραμμικότητα του ανιχνευτή είναι της τάξης του $10^3 - 10^4$. Αποτελεί έναν εκλεκτικό στις οργανοφωσφορικές και οργανοαζωτούχες ενώσεις και έτσι τον καθιστούν απαραίτητο για τις αναλύσεις αυτού του τύπου ουσιών (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).

5.5 Ανιχνευτής Πλάσματος (Plasma Detector, PD)

Στους νέας τεχνολογίας ανιχνευτές πλάσματος, τα προϊόντα που εξέρχονται από τη στήλη κατευθύνονται προς μια κοιλότητα εκκένωσης, όπου εκεί παράγεται πλάσμα μικροκυμάτων.

Σε ενεργοποιημένο πλάσμα μικροκυμάτων Ηλίου, που είναι συζευγμένο με φασφατοφωτόμετρο ατομικής εκπομπής παράταξης φωτοδιοδών, εισάγεται το εκλουστικό. Ωστόσο, το πλάσμα έχει αρκετή ενέργεια ώστε να γίνει ατομοποίηση των στοιχείων του δείγματος, έτσι διεγείρονται τα χαρακτηριστικά φάσματα ατομικής εκπομπής και στη συνέχεια γίνονται αντιληπτά από το φασφατοφωτόμετρο που ανιχνεύει εκπεμπόμενη ακτινοβολία 170-780 nm.

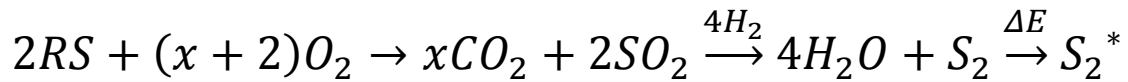


Σχήμα 12: Ανιχνευτής Πλάσματος (Plasma Detector, PD)

Αποτελεί έναν πολύ ευαίσθητο και εκλεκτικό ανιχνευτή αλλά έχει τη δυνατότητα να ανιχνεύει πολλά συστατικά. Παρ' όλα αυτά, η χρήση του είναι περιορισμένη καθώς χαρακτηρίζεται για την υψηλή τιμή αγοράς του (Σχήμα 12).

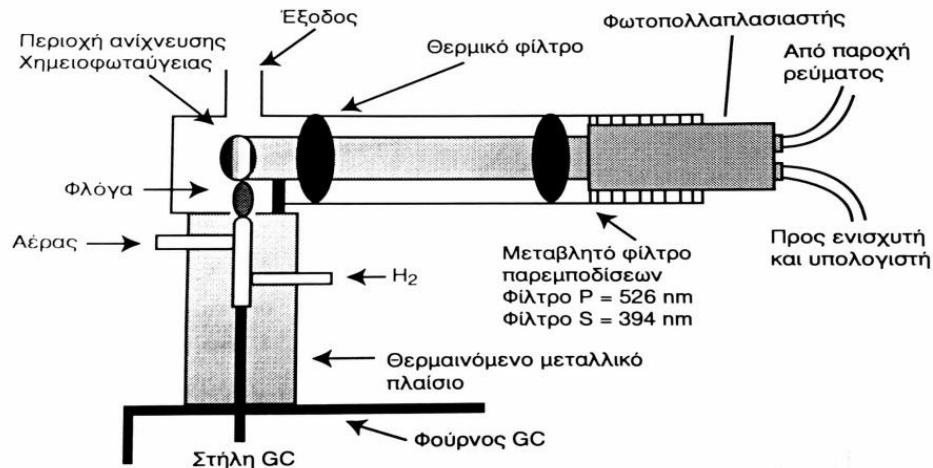
5.6 Φωτομετρικός Ανιχνευτής Φλόγας (FPD)

Χρησιμοποιείται για ενώσεις οι οποίες εκπέμπουν χαρακτηριστική ακτινοβολία όταν καίγονται, για παράδειγμα: P→526 nm, S→394 nm.



Η λειτουργία του βασίζεται στο εκλουστικό που περνά από φλόγα H₂/αέρα χαμηλής θερμοκρασίας που μετατρέπει ένα μέρος του P σε HPO το οποίο έχει την ικανότητα εκπομπής ταινιών ακτινοβολίας από 510-525 nm (Σχήμα 13). Το θείο μετατρέπεται σε S₂ και εκπέμπει στα 394 nm.

Εφαρμόζεται για την ανάλυση αερίων και υδατικών ρύπων, παρασιτοκτόνων καθώς και προϊόντα υδρογόνωσης άνθρακα (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).



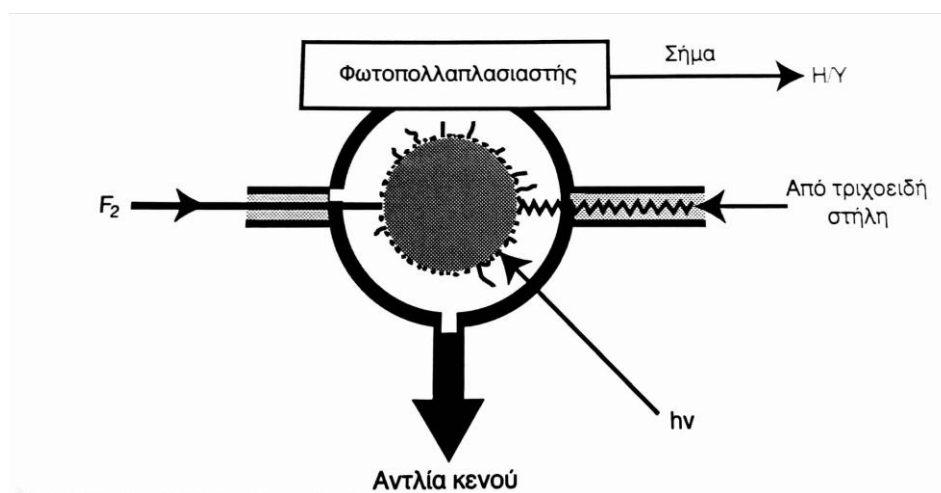
Σχήμα 13: Φωτομετρικός Ανιχνευτής Φλόγας (FPD).

Αποτελεί έναν εκλεκτικό ανιχνευτή και συγκεκριμένα εγκρίνεται για ενώσεις που περιέχουν S και P. Ακόμη, με τον FPD μπορεί να γίνει ανίχνευση αλογόνων, N και μετάλλων όπως Sn, Cr, Se, Ge κ.α.

5.7 Ανιχνευτής Χημειοφωταύγειας Θείου

Η λειτουργία του στηρίζεται στην αντίδραση ενώσεων που περιέχουν Θείο με όζον. Ανάλογη με την συγκέντρωση του θείου είναι η ένταση της χημειοφωταύγειας (Σχήμα 15).

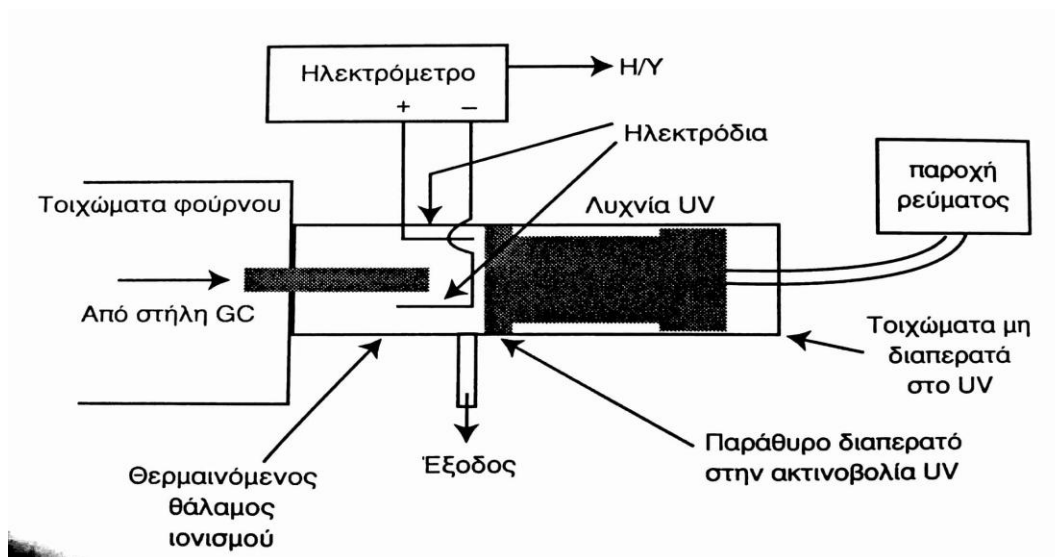
Βρίσκει χρήση σε ρύπους, ενώ παράλληλα χρησιμοποιείται ως ανιχνευτής και στην Υπερκρίσιμη Ρευστή Χρωματογραφία (SFC) (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).



Σχήμα 14: Ανιχνευτής Χημειοφωταύγειας θείου

5.8 Ανιχνευτής Φωτοϊονισμού (PID)

Το εκλουστικό που εξέρχεται από τη στήλη στον ανιχνευτή φωτοϊονισμού ακτινοβολείται με έντονη δέσμη UV ακτινοβολίας, με εύρος τιμών της ενέργειάς του από 8,3-11,7 eV ($\lambda=149-106\text{nm}$) που είναι υπεύθυνη για τον ιονισμό μορίων. Η εφαρμογή δυναμικού, εγκάρσια της κυψελίδας που περιέχει τα ιόντα, οδηγεί σε ρεύμα ιόντων που ενισχύεται και κατόπιν καταγράφεται (Σχήμα 16).



Σχήμα 15: Ανιχνευτής Φωτοϊονισμού (PID)

5.9 Ανιχνευτής Ηλεκτρολυτικής Αγωγιμότητας

Η λειτουργία του ανιχνευτή ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας έχει ως εξής: οι οργανικές ενώσεις που εξέρχονται από την στήλη καίγονται σε έναν φούρνο, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μοριακών ειδών που ιονίζονται και είναι ευεργετικά για την αγωγιμότητα του απιονισμένου νερού.

Όλες οι αλλαγές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας καταγράφονται ενώ υπάρχει παράλληλα μετατροπή των οργανικών αζωτούχων ενώσεων σε NH_4OH . Επίσης, οι οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε HCL και οι θειούχες ενώσεις μετατρέπονται σε H_2S (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).

6. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΑΣΤΡΕΦΟΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ

6.1 Ιστορική Αναδρομή

Όπως έχει αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο της αέριας χρωματογραφίας, η χρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής βασίζεται κατά κύριο ρόλο σε μια κινούμενη φάση, η οποία είναι το φέρον αέριο. Φαίνεται, ότι η γραμμική ταχύτητα της αέριας φάσης v ή η ογκομετρική ταχύτητα ροής της V μένουν ως έχουν κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων στις αεριοχρωματογραφικές μελέτες ή στις αναλυτικές εφαρμογές.

Έχει παρατηρηθεί ότι ταυτόχρονα με τον προγραμματισμό της θερμοκρασίας, παρουσιάζεται και προγραμματισμός της ροής του φέροντος αερίου στις χρωματογραφικές αναλύσεις. Έχει διαπιστωθεί ότι παρόλη την ανάπτυξη των μοντέλων προγραμματισμού και την ύπαρξη διαφόρων μονάδων, όπου επιτρέπεται η χρήση της τεχνικής αυτής, η χρήση της είναι περιορισμένη μόνο σε αναλυτικές εφαρμογές.

Άλλες τεχνικές διαταραχής της ροής του φέροντος αερίου, πέρα από τον προγραμματισμό της ροής, είναι η χρωματογραφία διακοπτόμενης ροής και η χρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής, οι οποίες αποτελούν τεχνικές με απλή εφαρμογή. Η τεχνική της διακοπτόμενης ροής του φέροντος αερίου χρησιμοποιείται όταν η διακοπή αυτή γίνεται για μικρά χρονικά διαστήματα, ενώ στην περίπτωση της αναστροφής της διεύθυνσης της ροής του φέροντος αερίου η διακοπή γίνεται σε πιο μεγάλα χρονικά διαστήματα. Οι Knox και McLaren ήταν οι πρώτοι που εφάρμοσαν τη διακοπή της ροής του φέροντος αερίου. Βασικός σκοπός ήταν να δημιουργήσουν διευρυμένες χρωματογραφικές κορυφές για την μέτρηση συντελεστών διάχυσης αερίων. Ουσιαστικά όμως, η εισαγωγή της τεχνικής της διακοπτόμενης ροής έγινε το 1967 από τον Philips και τους συνεργάτες του και ο σκοπός τους ήταν η δημιουργία στενών αλλά και συμμετρικών κορυφών επάνω σε μια ασύμμετρη καμπύλη έκλυσης που δημιουργείται λόγω μιας χημικής αντίδρασης, η οποία λαμβάνει χώρα στη χρωματογραφική στήλη.

Η ανακάλυψη της τεχνικής της αναστρεφόμενης ροής οφείλεται στον Κατσάνο και τους συνεργάτες του και πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Πατρών, το 1980. Αποτελεί μια μέθοδο που δίνει τη δυνατότητα του προσδιορισμού φυσικοχημικών μεγεθών και συνίσταται στην απλή ή διπλή αναστροφή της διεύθυνσης της ροής

του φέροντος αερίου, σε διάφορες χρονικές στιγμές. Αυτό οφείλεται στη βοήθεια μια βαλβίδας τεσσάρων ή έξι θυρών και δύο θέσεων. Στην περίπτωση που το φέρον αέριο περιέχει όμως και άλλες ουσίες, που καταγράφονται από τον ανιχνευτή του χρωματογράφου, έχει διαπιστωθεί ότι η αναστροφή ροής δημιουργεί διαταραχές στην καμπύλη έκλυσης, έχοντας την μορφή χρωματογραφικών κορυφών που ονομάζονται κορυφές δειγματοληψίας.

Στην περίπτωση που οι ουσίες προέρχονται από ένα βραδύ φαινόμενο, που λαμβάνει χώρα στη χρωματογραφική στήλη, π.χ. βραδεία χημική αντίδραση, τότε το ύψος ή το εμβαδόν των κορυφών δειγματοληψίας αντιστοιχεί στην συγκέντρωση της ουσίας και έτσι παρακολουθείται η πορεία του φαινομένου.

Με επιτυχία έχει εφαρμοσθεί η τεχνική της αναστρεφόμενης ροής στη μελέτη ετερογενούς κατάλυσης, συντελεστών διάχυσης και συντελεστών μεταφοράς μάζας, ομογενούς κατάλυσης, σταθερών προσρόφησης, αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών σε τροποποιημένους προσροφητές, κινητική ξήρανσης καταλυτών και σχετικών μοριακών αποκρίσεων. Επίσης, έχει εφαρμοσθεί στη μελέτη μοριακών διαμέτρων και κρίσιμων όγκων αερίων, παραμέτρων Lennard-Jones, συντελεστών ταχύτητας εξαέρωσης καθαρών υγρών, συντελεστών ενεργότητας καθαρών υγρών, παραμέτρων σε δυαδικά υγρά μίγματα, αλλά και στη μελέτη της αλκοολικής ζύμωσης. Τέλος, βρίσκει εφαρμογή στη μελέτη των διαλυμάτων πολυμερών, του πορώδους και της αλληλεπίδρασης μαρμάρου διοξειδίου του θείου και διοξειδίου του αζώτου (Καπόλος, 1993).

6.2 Πειραματική Διάταξη

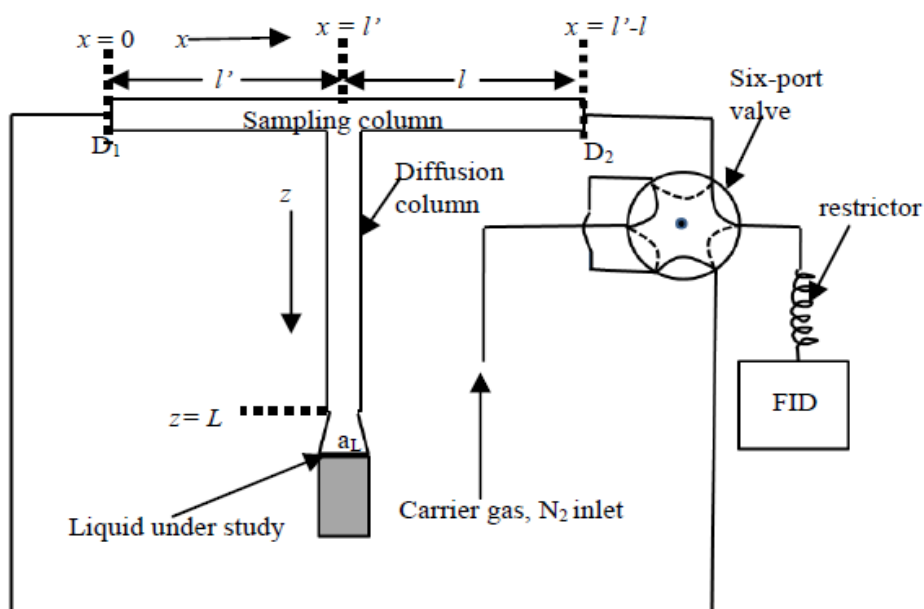
Η διάταξη των επιμέρους οργάνων της αεριοχρωματογραφικής τεχνικής αναστρεφόμενης ροής είναι πολύ εύκολη και γενικά αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Από έναν απλό αέριο χρωματογράφο, ο οποίος έχει τον κατάλληλο ανιχνευτή για την επιθυμητή ουσία, όπως ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (ο οποίος χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα μελέτη), θερμικής αγωγιμότητας, ιονισμού αλκαλικής φλόγας κ.ά.
- Μια στήλη δειγματοληψίας (sampling column) η οποία είναι τοποθετημένη μέσα στον κλίβανο του χρωματογράφου. Είναι κατασκευασμένη από γυαλί, ανοξειδωτο χάλυβα ή κάποιο άλλο υλικό οποιασδήποτε διαμέτρου (συνήθως 1/4 in), ενώ το συνολικό της μήκος είναι μεταξύ

0,8- 2,5 m, ανάλογα με την εφαρμογή. Η στήλη αυτή είναι είτε κενή είτε γεμάτη, ενώ το περιεχόμενο της είναι ή χρωματογραφικό υλικό ή καταλύτης ή και τα δύο μαζί.

- Μια στήλη διάχυσης (diffusion column), η οποία κατασκευάζεται από τα ίδια υλικά με τη στήλη δειγματοληψίας και συνδέεται κάθετα με αυτή, συνήθως στο μέσον της. Το άλλο άκρο της στήλης διάχυσης είναι κλειστό και από εκεί εισάγεται στο σύστημα το συστατικό που είναι να μελετηθεί. Η στήλη μπορεί να είναι κενή ή γεμάτη με προσροφητικό υλικό και το μήκος της είναι σχετικά μικρό (30-100 cm). Η στήλη διάχυσης μπορεί να είναι είτε ευθεία είτε κεκαμμένη και μέσα ή έξω από τον κλίβανο του χρωματογράφου.

- Η στήλη διάχυσης και η στήλη δειγματοληψίας αποτελούν το κελί δειγματοληψίας. Αυτό συνδέεται με την είσοδο του φέροντος αερίου και με τον ανιχνευτή, με τρόπο τέτοιο ώστε να επιτυγχάνεται η αναστροφή της ροής του φέροντος αερίου. Αυτό κατορθώνεται με την βοήθεια μιας τετράθυρης ή εξάθυρης βαλβίδας (στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκε τετράθυρη) η οποία συνδέει τα δύο άκρα D1 και D2 της στήλης δειγματοληψίας με την είσοδο του φέροντος αερίου και τον ανιχνευτή (Σχήμα 17) (Καπόλος, 1993).



Σχήμα 17: Σχηματική απεικόνιση αέριου χρωματογράφου αναστρεφόμενης ροής με εξάθυρη βαλβίδα

Όταν η βαλβίδα είναι στη θέση που δείχνουν οι πλήρεις γραμμές, το φέρον αέριο εισέρχεται στη στήλη από το σημείο D2 και εξέρχεται στον ανιχνευτή από το D1. Όταν στραφεί στην άλλη θέση (όπου είναι οι διακεκομμένες γραμμές), η διεύθυνση του φέροντος αερίου αναστρέφεται και εισέρχεται από το D1.

Όταν χρησιμοποιείται ανιχνευτής με φλόγα, όπως για παράδειγμα ο F.I.D., τοποθετείται συνήθως πριν από αυτόν ένας περιοριστής της ροής για να προστατεύει τη φλόγα, όταν η βαλβίδα στρέφεται από τη μια θέση στην άλλη. Επίσης, χρησιμοποιείται περιοριστής όταν θέλουμε να αυξήσουμε την πίεση μέσα στο κελί δειγματοληψίας. Τέλος, ο διαχωρισμός των διαφόρων συστατικών, που περιέχονται στο φέρον αέριο, επιτυγχάνεται με την πλήρωση της στήλης δειγματοληψίας με κατάλληλο χρωματογραφικό υλικό ή με χρήση αναλυτικής στήλης πριν τον ανιχνευτή. Η πρόσθετη στήλη είναι δυνατόν να τοποθετηθεί στον ίδιο κλίβανο με όλο το κελί ή σε κάποιον κλίβανο διαφορετικής θερμοκρασίας.

Χρειάζεται να αναφερθεί ότι η αναστροφή της διεύθυνσης της ροής γίνεται μόνο στη στήλη δειγματοληψίας, ενώ στην αναλυτική στήλη το φέρον αέριο ρέει μόνο κατά μία διεύθυνση. Η στήλη διάχυσης βέβαια, είναι γεμάτη με φέρον αέριο, το οποίο είναι στατικό (Καπόλος, 1993).

7. ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ

7.1 Διάχυση

Ως μεταφορά μάζας ορίζεται η διεργασία, κατά την οποία μεταφέρεται μάζα από μια περιοχή ενός συστήματος σε μια άλλη περιοχή του, εξαιτίας της διαφοράς συγκέντρωσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μεταφοράς μάζας αποτελεί η διάχυση. Η διάχυση είναι η κίνηση των μορίων ενός συστατικού από μια περιοχή, που η συγκέντρωση είναι μεγάλη, σε μια άλλη περιοχή που η συγκέντρωση είναι μικρή (Καπόλος, 1993).

7.2 Πρώτος Νόμος του Fick

Οι νόμοι που περιγράφουν την εξάπλωση λόγω της διάχυσης είναι οι νόμοι του Fick. Ο Adolf Eugen Fick είχε γερμανική καταγωγή και ήταν γιατρός και φυσιολόγος. Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Fick ο ρυθμός ροής J ενός συστατικού, του διαλύτη, διαμέσου μιας επιφάνειας είναι:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1)$$

Όπου:

J : ίσο με τον αριθμό mol που διαπερνούν την μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου

D : ο συντελεστής διάχυσης του συστατικού A στο B ή ανάποδα, ο οποίος εκφράζεται σε $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ή $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

$\partial c / \partial z$: η βαθμιαία μεταβολή της συγκέντρωσης με την απόσταση z .

Η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται στην αληθή μοριακή διάχυση αλλά και σε έναν μεγάλο αριθμό φυσικών φαινομένων μεταφοράς, όπως είναι η οριζόντια ροή νερού προς το έδαφος, η διείδυση του φωτός στο χιόνι κ.λπ. (Καπόλος, 1993).

7.3 Δεύτερος νόμος του Fick

Οι διεργασίες των φαινομένων μεταφοράς που υπακούουν στον πρώτο νόμο του Fick, υπακούουν ακόμη και στο δεύτερο:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2)$$

Το D μπορεί να θεωρηθεί σταθερό οπότε η Εξίσωση (2) μπορεί να γραφτεί ως:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (3)$$

Αποτελεί μια διαφορική εξίσωση που η λύση της ανάλογα με τις αρχικές και οριακές συνθήκες, περιγράφει τη μεταβολή της συγκέντρωσης με το χρόνο.

Οι νόμοι του Fick περιγράφουν την διάχυση σε περιοχές που είναι ακίνητες. Στην περίπτωση της χρωματογραφίας, που το μέσο είναι ένα κινούμενο ρευστό, θα πρέπει οι συντεταγμένες να μετακινηθούν ανάλογα με την μετακίνηση της ροής. Με αυτό τον τρόπο ο δεύτερος νόμος του Fick αντικαθίσταται από τη σχέση:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (4)$$

Όπου v : η γραμμική ταχύτητα της μετακινούμενης ζώνης. (Καπόλος, 1993).

8. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

8.1 Όργανα, Συσκευές και Χημικές Ουσίες

- Αέριος χρωματογράφος αναστρεφόμενης ροής
- 1 γυάλινο δοχείο
- 1 μικροσύριγγα (10 μL)
- Ακετόνη
- dl -λεμονένιο
- 1-εξανόλη
- Διακετύλιο
- Επτανάλη

8.2 Πειραματική Διαδικασία

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων ήταν τα εξής:

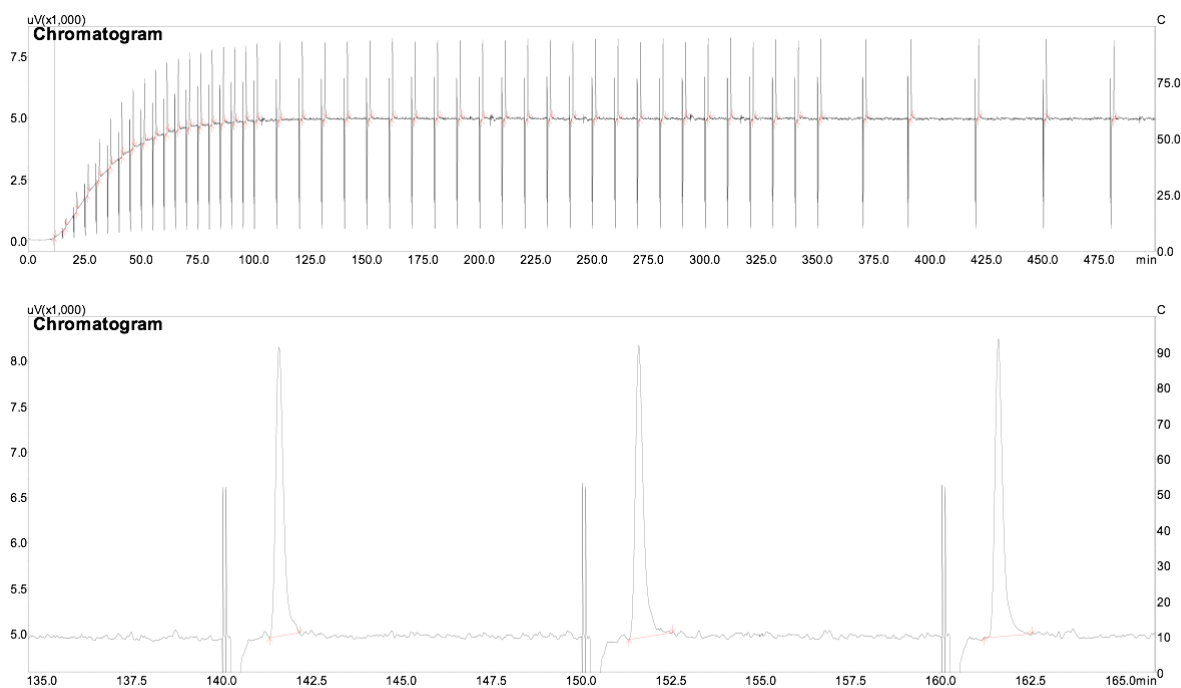
1. Τοποθέτηση γυάλινου δοχείου στο κάτω άκρο της στήλης.
2. Μηδενισμός του ενισχυτή και του καταγραφέα.
3. Ρύθμιση της θερμοκρασίας στην επιθυμητή.
4. Ρύθμιση της ροής ηλίου, αέρα και υδρογόνου.
5. Άναμμα της φλόγας του FID.
6. Μηδενισμός του σήματος της φλόγας.
7. Αναμονή εμφάνισης κορυφών δειγματοληψίας με αναστροφή, σε συγκεκριμένους χρόνους t και για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.
8. Μετά το τέλος των πειραμάτων αποσυνδέεται το γυάλινο δοχείο από την στήλη διάχυσης και στη θέση του τοποθετείται πώμα, αφήνοντας το φέρον αέριο να διαρρέει το σύστημα μέχρι να καθαρίσει.
9. Διακοπή των αερίων, της φλόγας, του καταγραφέα, του προγραμματιστή θερμοκρασίας και του ενισχυτή.

Τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασίες 30°C, 40°C, 50°C και 60°C.

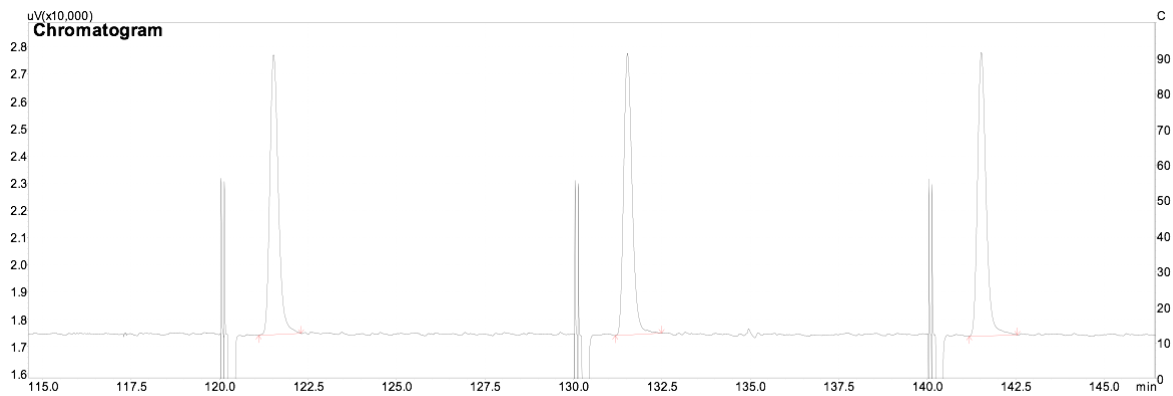
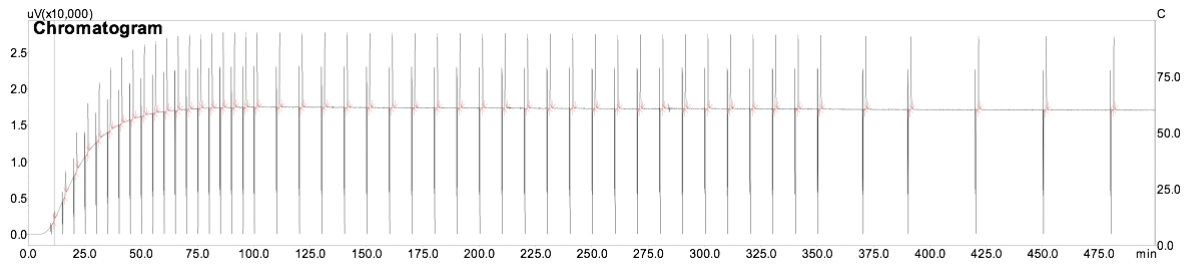
9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Μετά το πέρας των πειραματικών διαδικασιών συγκεντρώθηκαν και τα ανάλογα χρωματογραφήματα, σε συνάρτηση ύψους έναντι του χρόνου. Πιο αναλυτικά, το ύψος των κορυφών δειγματοληψίας αντιστοιχεί στη συγκέντρωση της ουσίας, στο σημείο που η στήλη διάχυσης ενώνεται με τη στήλη δειγματοληψίας και είναι ανάλογο της συγκέντρωσης της ουσίας στο χρόνο που έγινε η αναστροφή.

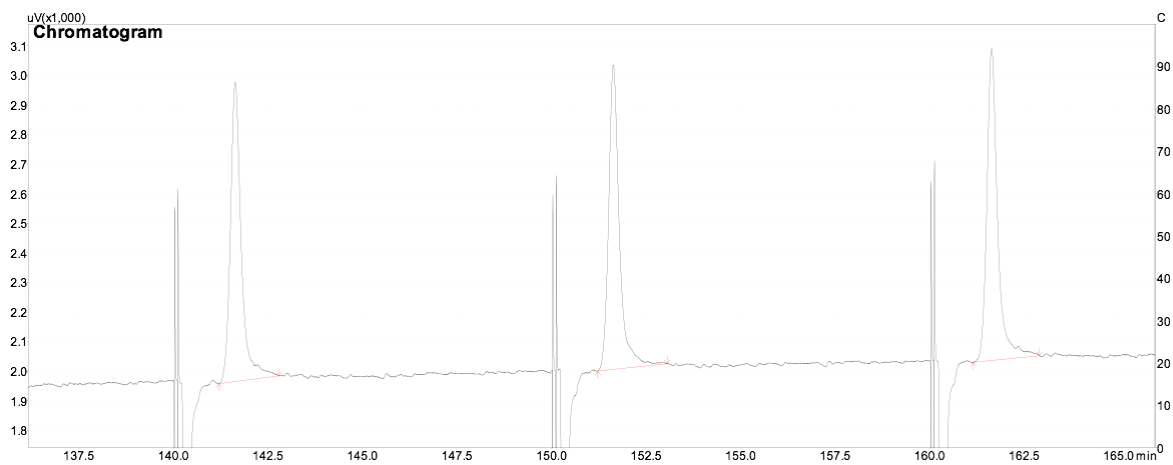
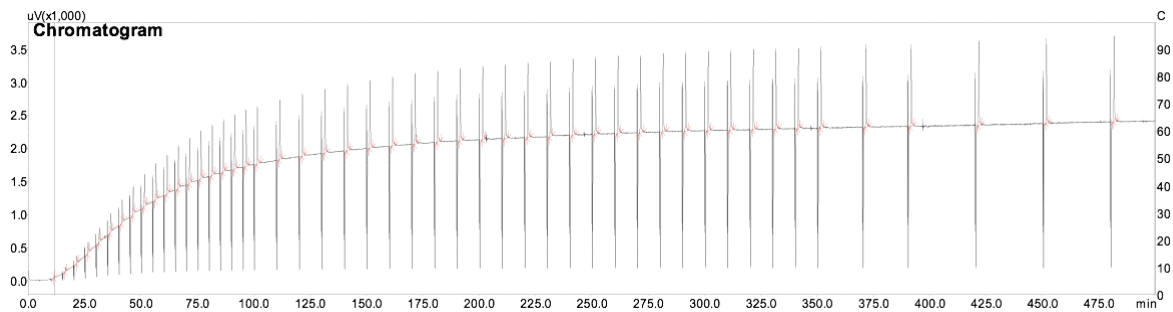
Ενδεικτικά, παρουσιάζονται ορισμένα από τα χρωματογραφήματα των αρωματικών ουσιών σε τυχαίες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, τα χρωματογραφήματα απεικονίζουν στο Σχήμα 18 το dl-λεμονένιο, στο Σχήμα 19 το διακετύλιο και στο Σχήμα 20 την επτανάλη.



Σχήμα 18: Χρωματογράφημα της ουσίας dl-λεμονένιο στους 60°C



Σχήμα 19: Χρωματογράφημα της ουσίας διακετύλιο στους 40°C



Σχήμα 20: Χρωματογράφημα της ουσίας επανάλη στους 40°C

Έχει αποδειχθεί σύμφωνα με τους Karaiskakis and Katsanos (1984), όπως αναφέρουν οι Sevastos *et al.* (2016), ότι κατά την εξάτμιση μιας ουσίας από ένα υγρό διάλυμα το ύψος κάθε κορυφής δειγματοληψίας, που παράγεται από δύο διαδοχικές αναστροφές ροής στην αέρια χρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής, είναι συμμετρικό και μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$H^{1/M} = 2c(l', t_0) = 2 \frac{k_c D_g c_0}{u(k_c L_1 + D_g)} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{2(k_c L_1 + D_g)t_0}{L_1^2} \right] \right\} \quad (5)$$

Όπου

H : το ύψος της κορυφής σε κάθε χρονική στιγμή

M : ο συντελεστής απόκρισης του ανιχνευτή

$c(l', t_0)$: η συγκέντρωση της ουσίας στο σημείο $x=l'$ και σε χρόνο t_0

t_0 : ο χρόνος από την αρχή του πειράματος έως την τελευταία αντίστροφη αναστροφή της ροής του αερίου

k_c : ο συντελεστής μεταφοράς μάζας του διαλύματος κατά την εξάτμιση του, σε cm s^{-1}

D_g : ο συντελεστής διάχυσης της διαλυμένης ουσίας στην αέρια φάση, σε $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

c_0 : η συγκέντρωση της ουσίας στην αέρια φάση σε ισορροπία με τον κύριο όγκο του υγρού

u : η γραμμική ταχύτητα του φέροντος αερίου

L_1 : το μήκος της στήλης διάχυσης, σε cm

Η μέθοδος υπολογισμού του συντελεστή M έχει αναπτυχθεί προηγουμένως από τους Katsanos and Karaiskakis (1987), όπως αναφέρουν οι Sevastos *et al.* (2016), με τη σύγκριση ορισμένων πειραματικών συντελεστών διάχυσης με εκείνους που υπολογίστηκαν θεωρητικά, χρησιμοποιώντας την εμπειρική εξίσωση των Fuller *et al.* (1966). Στην περίπτωση της εργασίας αυτής, ο συγκεκριμένος συντελεστής ισούται με 1.

Σε μεγάλες χρονικές περιόδους, όπου το ύψος της κορυφής του δείγματος παραμένει σταθερό, μπορεί να ληφθεί η τιμή H_∞ από την Εξίσωση (5).

$$H_{\infty}^{1/M} = \frac{2k_c D_g c_0}{u(k_c L_1 + D_g)} \quad (6)$$

Όπου

$H_{\infty}^{1/M}$: το μέγιστο ύψος

Όπως φαίνεται από τις Εξισώσεις (5) και (6) οι τιμές των H και H_{∞} εξαρτώνται από τη συγκέντρωση των ουσιών στο διάλυμα, το συντελεστή διάχυσης της διαλυμένης ουσίας στο φέρον αέριο, το μήκος της στήλης διάχυσης και τη συγκέντρωση της ουσίας στην αέρια φάση σε ισορροπία με τον κύριο όγκο του υγρού.

Οι παράμετροι L_1 και D_g μπορούν να ελέγχονται σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιώντας άζωτο ως φέρον αέριο, σταθερή θερμοκρασία και μια πειραματική διάταξη της οποίας η στήλη διάχυσης έχει σταθερό μήκος. (Sevastos *et al.*, 2016)

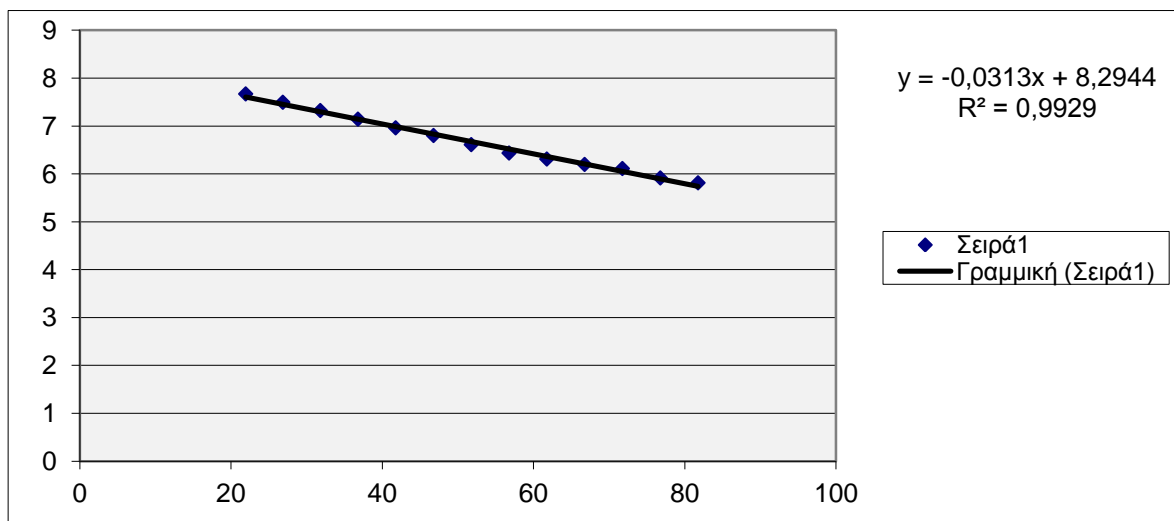
Ο συνδυασμός των Εξισώσεων (5) και (6) δίνει, για μεγάλα χρονικά διαστήματα, την παρακάτω εξίσωση (Karaiskakis and Katsanos, 1984 cited in Sevastos *et al.*, 2016, p. 293):

$$\ln(H_{\infty}^{1/M} - H^{\frac{1}{M}}) = \ln H_{\infty}^{\frac{1}{M}} - \left[\frac{2(k_c L_1 + D_g)}{L_1^2} \right] t_0 \quad (7)$$

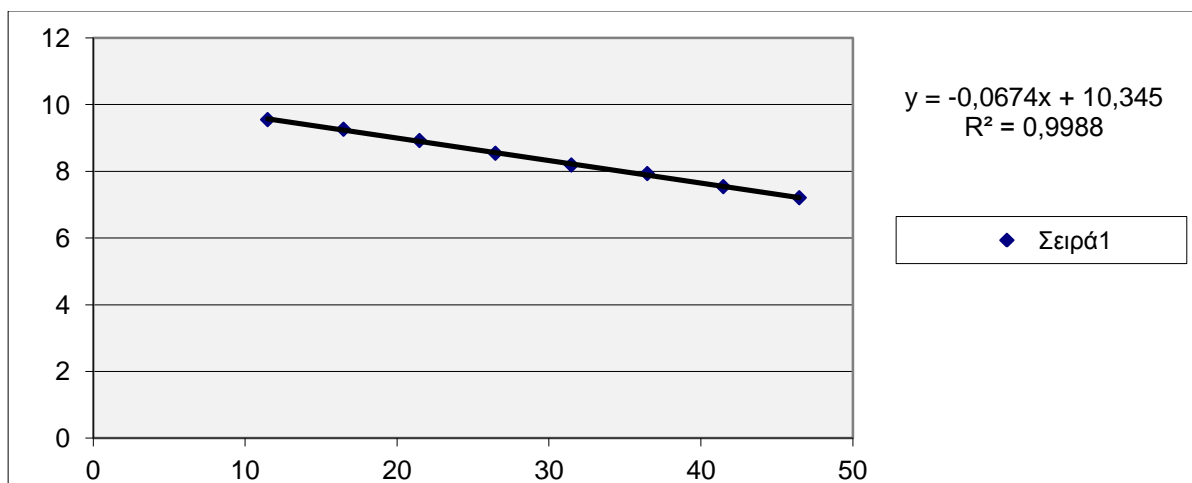
Η Εξίσωση (7) δείχνει ότι η γραφική παράσταση του $\ln(H_{\infty}^{1/M} - H^{1/M})$ έναντι του t_0 θα πρέπει να είναι γραμμική με κλίση:

$$\text{κλίση} = - \frac{2(k_c L_1 + D_g)}{L_1^2} \quad (8)$$

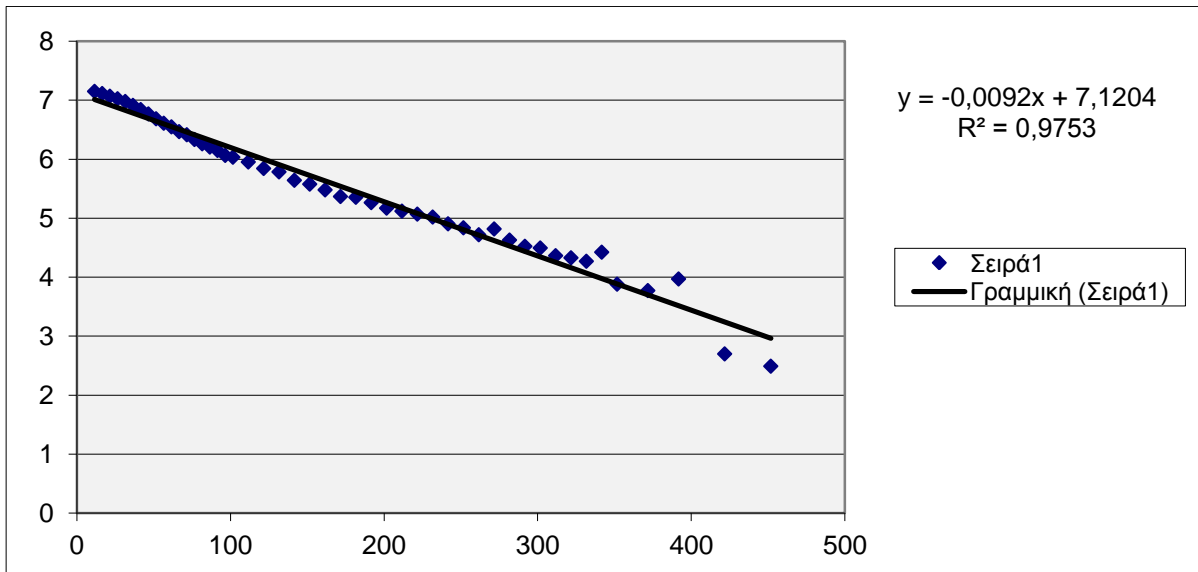
Παρακάτω, παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποιες από τις γραφικές παραστάσεις του λογαρίθμου της διαφοράς του ύψους των κορυφών από την μέγιστη (κορυφή) έναντι του χρόνου αναστροφής, για τις διάφορες αρωματικές ουσίες, σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



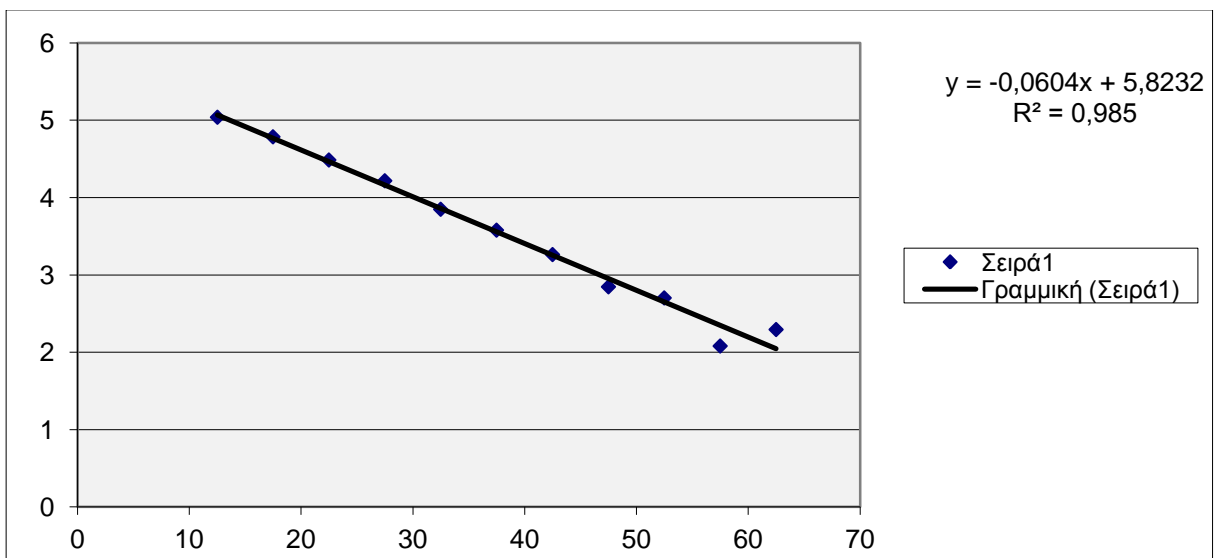
Σχήμα 21: Γραφική αναπαράσταση του dl-λεμονένιου στους 60°C



Σχήμα 22: Γραφική αναπαράσταση του διακετύλιου στους 50°C



Σχήμα 23: Γραφική αναπαράσταση της επτανάλης στους 40°C



Σχήμα 24: Γραφική αναπαράσταση της 1-εξανόλης στους 30°C

Στη συνέχεια παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 οι τιμές των κλίσεων των ευθειών σύμφωνα με τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις.

Πίνακας 2: Κλίσεις ευθειών για τις διάφορες αρωματικές ουσίες στις αντίστοιχες θερμοκρασίες.

Αρωματική ουσία	Θερμοκρασία	Κλίση ευθείας
DI-Λεμονένιο	30°C	0,9829
	40°C	0,9958
	50°C	0,9868
	60°C	0,9929
Διακετύλιο	30°C	0,9944
	40°C	0,9713
	50°C	0,9988
	60°C	0,9972
Επτανάλη	30°C	0,7549
	40°C	0,9753
	50°C	0,9958
	60°C	0,9949
1-Εξανόλη	30°C	0,9850
	40°C	0,9902
	50°C	0,0905
	60°C	0,1070

Ο συντελεστής διάχυσης της διαλυμένης ουσίας D_g έχει υπολογιστεί για τις διάφορες θερμοκρασίες σε παλαιότερη εργασία και οι τιμές του παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Συντελεστές διάχυσης της διαλυμένης ουσίας στην αέρια φάση, για τις διάφορες αρωματικές ουσίες στις αντίστοιχες θερμοκρασίες.

Αρωματική ουσία	Θερμοκρασία	D_g (cm² s⁻¹)
DI-Λεμονένιο	30°C	0,281
	40°C	0,304
	50°C	0,313
	60°C	0,343
Διακετύλιο	30°C	0,411
	40°C	0,438
	50°C	0,464
	60°C	0,496
Επτανάλη	30°C	0,359
	40°C	0,380
	50°C	0,401
	60°C	0,423
1-Εξανόλη	30°C	0,380
	40°C	0,402
	50°C	0,425
	60°C	0,448

Σύμφωνα με την Εξίσωση (8) και γνωρίζοντας την κλίση των ευθειών, τον συντελεστή διάχυσης D_g και ότι $L_1 = 56$ cm μπορεί να υπολογισθεί η ζητούμενη τιμή του συντελεστή μεταφοράς μάζας k_c . Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Συντελεστές μεταφοράς μάζας k_c , για τις διάφορες αρωματικές ουσίες στις αντίστοιχες θερμοκρασίες.

Αρωματική ουσία	Θερμοκρασία	k_c (cm s⁻¹)
DI-Λεμονένιο	30°C	0,826
	40°C	1,045
	50°C	1,147
	60°C	1,189
Διακετύλιο	30°C	1,197
	40°C	1,366
	50°C	1,598
	60°C	1,835
Επτανάλη	30°C	0,210
	40°C	0,226
	50°C	0,247
	60°C	0,268
1-Εξανόλη	30°C	1,638
	40°C	2,134
	50°C	2,436
	60°C	2,881

10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν βλέπουμε, αρχικά, ότι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας αυξάνεται με τη θερμοκρασία για όλες τις ουσίες. Έτσι, όσο πιο υψηλή γίνεται η θερμοκρασία τόσο πιο εύκολα διαχέεται η εξεταζόμενη ουσία και μεταφέρεται μεγαλύτερη ποσότητα αυτής στην αέρια φάση.

Όσον αφορά την σύγκριση των αρωματικών ουσιών μεταξύ τους, παρατηρούμε ότι τον μεγαλύτερο συντελεστή k_c , σε κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά, τον έχει το διακετύλιο, με σημείο ζέσεως στους 88°C. Ακολουθεί η επτανάλη με σημείο ζέσεως στους 152,8°C, μετά η 1-εξανόλη η οποία βράζει στους 157°C και τέλος το dl-λεμονένιο που έχει ως σημείο βρασμού τους 178°C. Παρατηρούμε λοιπόν, ότι όσο πιο πτητική είναι μια ουσία, τόσο πιο μεγάλος είναι ο συντελεστής k_c και άρα τόσο πιο εύκολη η μεταφορά της στην αέρια φάση.

11. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Buhl, D., Roberge, D. M., Holderich, W. F. (1999). Production of p-cymene from α-limonene over silica supported Pd catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 188, pp. 287–299.
- Fuller, E.N., Schettler, P.D., Giddings, J.C. (1966). A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Ind. Eng. Chem.* 58 (5), pp. 19-27.
- Καπόλος, Ι. (1993). *Μέτρηση συντελεστών διαχύσεως αερίων σε υγρά διαλύματα και φυσικοχημικών παραμέτρων καταλυόμενων αντιδράσεων αεριοχρωματογραφικώς*. (Διδακτορική Διατριβή). Πανεπιστήμιο Πατρών, Ελλάδα.
- Καραγιάννης, Μ. & Ευσταθίου, Κ. (2007). *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης* (6^η εκδ.). Αθήνα: Κωσταράκη.
- Karaiskakis, G., Katsanos, N.A. (1984). Rate coefficients for evaporation of pure liquids and diffusion coefficients of vapors. *J. Phys. Chem.* 88(16), 3674-3678.
- Katsanos, N.A., Karaiskakis, G. (1987). Kinetic study of reactivity of marble with sulphur dioxide by reversed-flow gas chromatography. *J. Chromatogr. A* 349, pp. 369-376.
- Παναγιώτου, Γ. (2006). *Μελέτη της εναπόθεσης W(VI) σε TiO₂ και της καταλυτικής συμπεριφοράς των TiO₂, W/TiO₂ καθώς και ζεολιθικών καταλυτών κατά την μερική οξείδωση του λεμονενίου προς π-κυμένιο*. Πανεπιστήμιο Πατρών, Ελλάδα.
- Παπαδογιάννης, Ι.Ν και Σαμανίδου, Φ.Β. (2001). *Ενόργανη χημική ανάλυση*, Θεσσαλονίκη: Πήγασσος.
- Sevastos, D., Kotsalos, E., Koliadima, A. (2016). The reversed-flow gas chromatography technique as a tool for the study of the evaporation retardation of SO₂ and (CH₃)₂S from water by soluble surfactants. *Science of the Total Environment*, 578, pp. 292-293.
- Ε.Φ.Ε.Τ. (2012). Available at: http://www.efet.gr/portal/page/portal/efetnew/consumers/food_security/consumers_info/aroma. Τελευταία επίσκεψη: 25/5/2018.

- Pubchem (2004), Open chemistry database, *Limonene*, (+)-. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/-Limonene>. Τελευταία επίσκεψη: 19/5/2018.
- Pubchem (2004), Open chemistry database, *Diacetyl*. Available at: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_3-butanedione. Τελευταία επίσκεψη: 19/5/2018.
- Pubchem (2004), Open chemistry database, *Heptanal*. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Heptanal>. Τελευταία επίσκεψη: 19/5/2018.
- Pubchem (2004), Open chemistry database, *1-Hexanol*. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Hexanol>. Τελευταία επίσκεψη: 19/5/2018.