

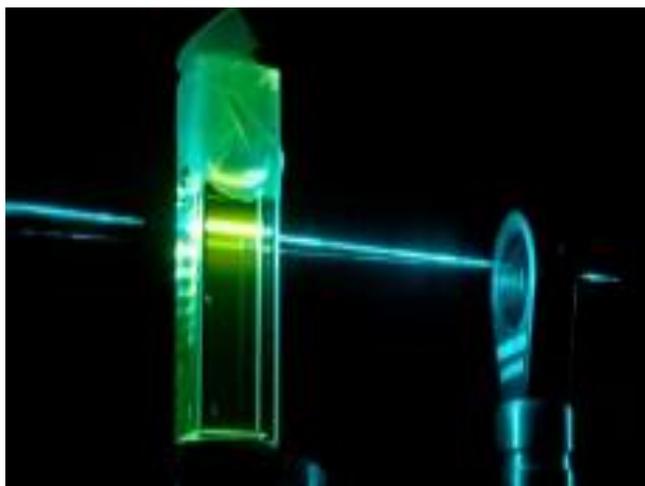


**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΤΟΥ LASER ΕΠΑΓΟΜΕΝΟΥ
ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (LIF)»**



Φυλιά Μαρία – Άννα

Επιβλέπουσα: Μακροπούλου Μυρσίνη
Αναπληρώτρια καθηγήτρια Ε.Μ.Π

**Αθήνα
Οκτώβριος 2011**

Κάπου εκεί ψηλά...

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Μυρσίνη Μακροπούλου για τη συνεργασία, τις γνώσεις, την υπομονή και την καθοδήγησή της σε όλα τα στάδια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Η βοήθειά της ήταν σημαντική τόσο σε εκπαιδευτικό όσο και προσωπικό επίπεδο. Μου έδωσε την ευκαιρία να εργαστώ πάνω σε ένα επιστημονικό αντικείμενο με το οποίο δεν είχα ασχοληθεί μέχρι τότε, διευρύνοντας έτσι τους γνωστικούς μου ορίζοντες.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον κ. Αλέξανδρο Σεραφετινίδη, καθηγητή του τομέα Φυσικής της Σ.Ε.Μ.Φ.Ε για τις γνώσεις του, τις συμβουλές και τη συμπαράστασή του σε όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα. Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά και τον κ. Αλέξανδρο Παπαγιάννη, Αναπληρωτή Καθηγητή της ΣΕΜΦΕ, για την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Ευχαριστώ επίσης τον επίκουρο καθηγητή κ. Δ. Καρώνη του τομέα Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π για την παραχώρηση των βαθμονομημένων δειγμάτων.

Ευχαριστώ θερμά την προπτυχιακή φοιτήτρια Χριστοφάκη Μαρία για την άριστη συνεργασία, στήριξη και βοήθεια τόσο στο πειραματικό μέρος όσο και στη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στην οικογένειά μου, την μητέρα μου και τον αδερφό μου, οι οποίοι στάθηκαν δίπλα μου σε όλη τη διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος, με στήριξαν και συνεχίζουν να με στηρίζουν καθημερινά.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια, η θαλάσσια ρύπανση εξαιτίας της παρουσίας πετρελαίου (και των παραγώγων του) από την εμπορική ναυτιλία, καθώς και η αυξημένη συγκέντρωση χλωροφύλλης και διαλυμένων οργανικών ουσιών (DOM), αποτελεί μια βασική περιβαλλοντική ανησυχία για την οποία πολλές διεθνείς συνεργασίες και νόμοι έχουν πραγματοποιηθεί, ιδιαιτέρως υπό την αιγίδα του Διεθνούς Θαλάσσιου Οργανισμού (International Maritime Organisation, HMO). Το πετρέλαιο έχει, άμεσα και έμμεσα, καταστροφικές επιπτώσεις σε ζώα και φυτά που κατοικούν στο θαλάσσιο και παράκτιο περιβάλλον.

Η παρακολούθηση, η διαχείριση και ο έλεγχος της ποιότητας του υδάτινου περιβάλλοντος έχει επιχειρηθεί επιστημονικά με τη χρήση διαφόρων μεθόδων εκ των οποίων άλλες στηρίζονται στη χημική ανάλυση της σύστασης των φυσικών υδάτων, άλλες σε τεχνικές τηλεπισκόπησης και άλλες στην επεξεργασία των οπτικών ιδιοτήτων τους.

Οι τεχνικές τηλεπισκόπησης βασίζονται στη λήψη και επεξεργασία δορυφορικών εικόνων για την καταγραφή πληροφοριών σχετικά με τη θερμοκρασία των υδάτων, το βαθμό αλμυρότητας, τη συγκέντρωση του φυτοπλαγκτόν και γενικότερα των παραγόντων που συμβάλλουν στη καταστροφή του υδάτινου οικοσυστήματος. Οι αναπτυγμένες, αυτές, τεχνικές αλλά και περαιτέρω προσπάθειες από τη διεθνή επιστημονική κοινότητα, καθιστούν την έρευνα στην τηλεπισκόπηση του υδάτινου περιβάλλοντος έναν τομέα με ιδιαίτερη αποτελεσματικότητα και δυναμική.

Το τελευταίο διάστημα, η φασματοσκοπία του laser επαγόμενου φθορισμού (LIF) κερδίζει ολοένα και περισσότερο το ενδιαφέρον στον τομέα της τηλεανίχνευσης των διαφόρων περιβαλλοντικών ρύπων στον αέρα, το νερό και το έδαφος. Η ανίχνευση των ρυπογόνων ουσιών με την μέθοδο LIF βασίζεται στη σύγκριση των φασμάτων φθορισμού των ρυπαντών με τα αντίστοιχα φάσματα του μέσου που τους περιβάλλει.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι δύο πειραματικές διατάξεις που αναπτύχθηκαν για τη λήψη φασμάτων φθορισμού ρυπογόνων ουσιών του υδάτινου περιβάλλοντος. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε είναι η φασματοσκοπία του laser επαγόμενου φθορισμού (LIF) και ως φωτεινή πηγή διέγερσης των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το Nd:YAG laser, ρυθμισμένο να εκπέμπει στα 266nm (τέταρτη αρμονική). Στόχος είναι η μελέτη και ανάπτυξη μιας διάταξης με δυνατότητα φορητότητας για την καταγραφή φασμάτων φθορισμού γνωστών ρυπαντών του νερού και η δημιουργία μιας βάσης δεδομένων που θα περιέχει τα φάσματα αυτά, τα οποία θα μπορούν στο μέλλον να συγκριθούν με αντίστοιχα φάσματα από άλλες πηγές για περισσότερο αξιόπιστα αποτελέσματα.

ABSTRACT

In the last few years, the marine pollution due to both the presence of oil (and its derivatives) by the commercial shipping and the increased stocking of chlorophyll and dissolved organic matter (DOM) is a basic environmental concern, for which many international collaborations and laws have been established, especially under the aegis of International Maritime Organisation. Oil has both direct and indirect devastating repercussions in animals and plants which live in the marine and coastal environment.

The follow-up, the management and the control of the quality of marine environment have been scientifically attempted by using of various methods among which others are based on the chemical analysis of natural waters' constitution, others on remote sensing techniques and othes on the treatment of their optical attributes.

Remote sensing techniques are based on the reception and treatment of satellite pictures for the recording of information refering to the temperature of waters, the degree of saltiness, the concentration of phytoplankton and, in general, the factors which contribute to the destruction of marine ecosystem. These developed techniques and further efforts by the international scientific community render the research in remote sensing for coastal areas a sector of particular effectiveness and dynamics.

Recently, the spectroscopy of laser induced fluorescence (LIF) has gained the interest of the scientific community in the field of remote sensing of various environmental pollutants in the air, water and soil. The detection of pollutant substances with the LIF method is based on the difference of spectra of the polluters' fluorescence in relation with the corresponding spectra of the means which surrounds them (water, soil).

In the present work two experimental provisions are presented on the reception of fluorescence spectra of pollutant substances of marine environment. The applied method is the laser induced fluorescence spectroscopy (LIF) and a Nd: YAG laser that it emits in the 266nm (fourth harmonic) was used as a source of excitation of samples. The purpose is double: (1) the study and development of a provision with possibility of portability for the recording of fluorescence spectra and (2) the creation of a database which will contain these spectra that might be compared with corresponding spectra from other sources for more reliable results in the future.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
ABSTRACT.....	9
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	11
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	15

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή.....	19
1.1 Ο υδρολογικός κύκλος του νερού.....	20
1.2 Νερό – Ο «διάφανος» χρυσός.....	22
1.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του νερού.....	23
1.3.1 Δομή του μορίου του νερού.....	24
1.3.2 Φυσικές ιδιότητες του νερού.....	25
1.4 Χημική σύσταση του υδάτινου περιβάλλοντος.....	27
1.4.1 Χημική σύσταση πόσιμου νερού.....	27
1.4.2 Χημική σύσταση θαλασσινού νερού.....	28
1.4.3 Χημική σύσταση γλυκού νερού (ποταμών, λιμνών).....	30
1.5 Ποιότητα νερού.....	33
1.5.1 Παράμετροι χαρακτηρισμού της ποιότητας των υδάτων.....	33
1.5.2 Ποιότητα υδατικών πόρων και διαχρονικές μεταβολές της.....	34
1.5.3 Πηγές και διαδικασίες ρύπανσης υπόγειων νερών.....	35
1.5.4 Είδη ρυπογόνων ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον.....	37
1.6 Επιπτώσεις της ρύπανσης στην υγεία και το περιβάλλον.....	39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Ανάλυση υγρού δείγματος.....	41
2.1.1 Κριτήρια ταξινόμησης μεθόδων ανάλυσης.....	41
2.1.2 Ταξινόμηση μεθόδων ανάλυσης – Αναλυτικές τεχνικές.....	42
2.1.3 Τεχνικές παρακολούθησης περιβάλλοντος.....	43
2.1.4 Επιλογή μεθόδου ανάλυσης.....	44
2.1.5 Οι οπτικές μέθοδοι σε σύγκριση με τις φασματοσκοπικές.....	44
2.2 Αλληλεπίδραση φωτός – ύλης.....	45
2.2.1 Ανάκλαση – διάθλαση.....	45
2.2.2 Απορρόφηση.....	46
2.2.3 Σκέδαση.....	48
2.2.3.1 Σκέδαση Mie.....	51
2.2.3.2 Σκέδαση Rayleigh.....	52
2.2.3.3 Σκέδαση Raman.....	53
2.3 Οπτικές ιδιότητες υγρού δείγματος.....	54

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Εισαγωγή.....	55
3.1 Τύποι φασματοσκοπίας.....	55
3.2 Φασματοσκοπία υπεριώδους και ορατού.....	57
3.3 Φθορισμός.....	58
3.3.1 Διάγραμμα Jablonski.....	58
3.3.2 Σχόλια πάνω στο διάγραμμα Jablonski.....	60
3.3.3 Διαδικασίες εκπομπής και τύποι φθορισμού.....	62
3.4 Χαρακτηριστικά φθορισμού.....	62
3.5 Ιδιότητες διεγερμένης κατάστασης.....	65
3.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την ένταση του φθορισμού.....	65
3.7 Πλεονεκτήματα αναλυτικών τεχνικών φθορισμού.....	66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Εισαγωγή.....	67
4.1 Η ιστορία του laser.....	67
4.2 Αρχή λειτουργίας του laser.....	68
4.3 Ιδιότητες ακτινοβολίας laser.....	72
4.4 Είδη laser.....	72
4.5 Τεχνικές φασματοσκοπίας laser.....	75
4.6 Φασματοσκοπία του laser επαγόμενου φθορισμού (L.I.F).....	75
4.6.1 Βασική αρχή της μεθόδου.....	77

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Πειραματική διαδικασία

5.1 Εισαγωγή.....	83
5.2 Η διάταξη με τη λυχνία Xenon.....	84
5.2.1 Η λυχνία Xenon.....	85
5.2.2 Το φασματόμετρο.....	86
5.2.3 Οι οπτικές ίνες.....	87
5.2.4 Κυβέτες υποδοχής υγρών δειγμάτων.....	89
5.2.5 Καταγραφή φασμάτων φθορισμού με τη χρήση της λυχνίας Xenon.....	90
5.2.5.1 Παρατηρήσεις πάνω στα φάσματα φθορισμού.....	94
5.3 Η διάταξη με το Nd: YAG laser.....	96
5.3.1 Το Nd:YAG laser.....	99
5.4 Φάσματα φθορισμού υγρών δειγμάτων με τη χρήση του Nd:YAG laser.....	103
5.4.1 Υγρά δείγματα.....	104
5.4.2 Παρουσίαση φασμάτων φθορισμού των υγρών δειγμάτων.....	106
5.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας – Συμπεράσματα... 120	
5.6 Μέτρηση απορρόφησης - διάδοσης του φωτός από τα υγρά δείγματα (οπτικές ιδιότητες).....	126
5.6.1 Το φασματόμετρο Novaspec II.....	127

5.6.2	Παρουσίαση γραφικών παραστάσεων απορρόφησης – διάδοσης.....	128
5.7	Τελικά συμπεράσματα – Παρατηρήσεις.....	139
5.8	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	140
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....		142
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		144

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στον Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με επιβλέπουσα την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Μυρσίνη Μακροπούλου στα πλαίσια του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος «Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές».

Η ύπαρξη της ζωής είναι ταυτισμένη με το νερό. Η αφθονία του φυσικού αυτού πόρου και η προσπάθεια κάλυψης των αδιάκοπα αυξανόμενων αναγκών του ανθρώπου, οδήγησε στην αλόγιστη χρήση του. Σήμερα, η έλλειψη του νερού μπορεί να αποτελέσει το πιο σοβαρό εμπόδιο για ανάπτυξη σε πολλές περιοχές. Περισσότεροι από 1 δισεκατομμύριο άνθρωποι δεν έχουν πρόσβαση σε καθαρό νερό και περίπου 3 δισεκατομμύρια άνθρωποι σε ολόκληρο τον πλανήτη στερούνται εγκαταστάσεων υγιεινής, απαραίτητων για την αποφυγή ασθενειών σχετιζόμενων με το νερό. Παράλληλα, οι αρδευόμενες εκτάσεις επεκτείνονται, ενώ η παραγωγικότητα της καλλιεργούμενης γης μειώνεται. Οι σημερινές τάσεις είναι ανησυχητικές. Στις επόμενες δύο δεκαετίες εκτιμάται ότι η χρήση του νερού θα αυξηθεί κατά 40% και ότι 17% περισσότερο νερό θα χρειαστεί για να παραχθεί τροφή για τον αυξανόμενο πληθυσμό. [1]

Πολλές χώρες που υποφέρουν ήδη από την έλλειψη νερού θα οδηγηθούν σε κρίσεις. Σύμφωνα με τα επίσημα στοιχεία του ΟΗΕ, σήμερα 232 εκατομμύρια άνθρωποι από 26 αναπτυσσόμενες χώρες πλήττονται από λειψυδρία, αδυνατώντας να καλύψουν βασικές καθημερινές ανάγκες σε νερό. Σύμφωνα με τα ίδια στοιχεία, άλλες 18 χώρες στην Αφρική και την Ασία απειλούνται άμεσα, καθώς βρίσκονται σε οριακή, από άποψη υδατικών αποθεμάτων, κατάσταση. Σύμφωνα με εκτιμήσεις, το 2025, όπου ο πληθυσμός της γης θα πλησιάζει ή θα έχει υπερβεί τα 10 δισεκατομμύρια, ένας στους τρεις κατοίκους του πλανήτη, δηλαδή περίπου 3,5 δισεκατομμύρια άνθρωποι από 53 χώρες της γης, είτε θα ζουν σε καθεστώς λειψυδρίας είτε θα κινδυνεύουν άμεσα από αυτή. [2]

Επομένως το πρόβλημα είναι υπαρκτό και διαρκώς εντεινόμενο. Συνεπώς, για την εξασφάλιση της κατάλληλης ποσότητας και ποιότητας του νερού πρέπει να αναζητηθούν καινοτόμες λύσεις σε τρεις τομείς: στην τεχνολογία, στην οικονομία και στους θεσμούς διαχείρισης. [1]

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η σχεδίαση και ανάπτυξη μιας πειραματικής διάταξης για την ανίχνευση και μελέτη διαφόρων ρυπαντικών ουσιών (χλωροφύλλη, διαλυμένες οργανικές ουσίες, πετρελαιοειδή κ.ά) που περιέχονται μέσα σε υγρά δείγματα. Αρχικός στόχος ήταν η δημιουργία μιας πειραματικής διάταξης με την οποία θα μπορούσαμε να διεξάγουμε μετρήσεις επί τόπου και σε πραγματικό χρόνο (in situ).

Η εργασία χωρίζεται σε θεωρητικό και πειραματικό μέρος. Το θεωρητικό μέρος περιλαμβάνει το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο για την πλήρη κατανόηση του προβλήματος ενώ στο πειραματικό μέρος παρουσιάζεται η πλήρης ανάλυση των δύο πειραματικών διατάξεων που αναπτύχθηκαν, τα φάσματα φθορισμού που λήφθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων, η συσχέτισή τους με αντίστοιχες μετρήσεις της βιβλιογραφίας και τα τελικά μας συμπεράσματα.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το νερό θεωρείται ανόργανη χημική ένωση, βασικό συστατικό της γης, σε μεγάλη αφθονία και γι' αυτό είναι το κύριο χαρακτηριστικό του γαλάζιου πλανήτη, με ουσιαστική, αναντικατάστατη και καθοριστική βιολογική και γεωλογική αξία. Υπάρχει ως ένωση μέσα στους οργανισμούς, είναι το υδατικό διάλυμα των κυττάρων, αλλά και περιβάλλον ανάπτυξης της ζωής. Το ποσοστό του νερού στο σώμα των θηλαστικών είναι της τάξης του 70%. Της ίδιας τάξης αναλογία νερού έχει και ο πλανήτης μας. Ο γήινος φλοιός φιλοξενεί νερό στα επιφανειακά του στρώματα, σε υγρή μορφή, που κυκλοφορεί ανάμεσα στους πόρους όλων σχεδόν των πετρωμάτων, αλλά κυρίως των μη συνεκτικών πετρωμάτων. [3]

Οι ωκεανοί είναι η μεγάλη υδαταποθήκη του πλανήτη, αφού καλύπτουν το 71% περίπου της επιφάνειας της γης και περιλαμβάνουν περισσότερο από το 90% της παγκόσμιας επιφανειακής ποσότητας του νερού. Δεν είναι όμως μια υδατοδεξαμενή στάσιμου νερού. Δεν είναι τυχαίο που στην ελληνική μυθολογία ο Ωκεανός θεωρούνταν γιός της Γης και του Ουρανού, ο «τελείης ποταμός», με τρεις χιλιάδες γιους, τους ποταμούς και τρεις χιλιάδες κόρες, τις Ωκεανίδες. Το νερό των ωκεανών βρίσκεται σε συνεχή κίνηση και ανακύκλωση, συμμετέχοντας σε έναν ευρύτερο κύκλο μετατροπής και ανακύκλωσης. Κάθε ζωικός οργανισμός μπορεί να θεωρηθεί ως συνέχεια του υδάτινου περιβάλλοντός του, αφού γεννιέται, ζει και υπάρχει χάρη στο νερό. Μια μεμβράνη διαχωρίζει πολλούς μονοκύτταρους οργανισμούς από το νερό που τους περιβάλλει. Το εσωτερικό του κυττάρου τους είναι πάλι νερό με διαφορετική περιεκτικότητα σε χημικά στοιχεία και ενώσεις. Η κυτταρική μεμβράνη αποτελεί τη λεπτή διαχωριστική γραμμή μεταξύ ανόργανου νερού και έμβιου όντος. Περισσότερο από το μισό νερό των οργανισμών βρίσκεται μέσα στα κύτταρα και το υπόλοιπο είναι εξωκυτταρικό, που παρέχει το κυτταρικό περιβάλλον. Στο γονιμοποιημένο ωάριο το ποσοστό του νερού φτάνει το 95%. Το ενδοκυτταρικό νερό είναι ο μεγάλος διαλύτης μέσα στον οποίο γίνονται όλες σχεδόν οι ενδοκυτταρικές χημικές αντιδράσεις [3]. Χημικές διεργασίες γίνονται τόσο στο εξωκυτταρικό, όσο και στο νερό που περιβάλλει τους οργανισμούς θαλασσών, λιμνών, ποταμών, τελμάτων, σπηλαίων, αλλά ακόμη και στην υγρασία του αέρα. «Οργανικό» και «ανόργανο» νερό έχουν μια συνέχεια, αναλαμβάνοντας διαφοροποιημένους φυσικοχημικούς ρόλους. Τα φυτά ανακυκλώνουν ετησίως πολύ μεγάλες ποσότητες νερού.

Οι ωκεανοί φαίνεται να κυριαρχούν στις φωτογραφίες του πλανήτη μας από τεχνητούς δορυφόρους. Ο Άρθουρ Κλάρκ (Arthur Clark) σημείωνε με έμφαση «... πόσο άτοπα ονομάσαμε αυτόν τον πλανήτη Γη, ενώ καταφανώς είναι Ωκεανός». Οι ωκεανοί είναι το χαρακτηριστικό εξωτερικό γνώρισμα της γης. Καταλαμβάνουν τα τέσσερα πέμπτα της επιφάνειάς της, έχουν ένα μέσο βάθος 3.200 μέτρα, αν και ορισμένες περιοχές τους κοντά στις ηπείρους δεν ξεπερνούν τα 120 με 200 μέτρα, ενώ ορισμένοι τάφροι φτάνουν τα 5.000 και 11.000 μέτρα. Συμβάλλουν και αυτοί με τη σειρά τους στη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας της γης, τόσο ως μεγάλη ανόργανη μάζα, όσο και με τους ζωικούς οργανισμούς που «φιλοξενούν». Η προσφορά στη θερμοκρασιακή ισορροπία του πλανήτη γίνεται ως αδιαίρετο βιογεωσύνολο νερού και ζωής. Ο διαχωρισμός σε ξεχωριστές δομικές και λειτουργικές οντότητες είναι αποτέλεσμα της κατακερματισμένης επιστημονικής σκέψης

αίωνων και της εκπαίδευσής μας κατ' επέκταση. Η μισή περίπου ζωντανή ύλη βρίσκεται στο υγρό στοιχείο.

Όμως ο παγκόσμιος ωκεανός δεν είναι ανεξάρτητος από τις λειτουργίες της ατμόσφαιρας και της λιθόσφαιρας. Ο όγκος των ωκεανών δεν είναι μόνο νερό. Πολλά διαλυμένα αέρια βρίσκονται στη μεγάλη αυτή υδατοδεξαμενή, που ρυθμίζει τη σύσταση και λειτουργία της ατμόσφαιρας. Χωρίς τη δυνατότητα της ατμόσφαιρας να απορροφά τους υδρατμούς από τον ωκεανό, της ξηράς να δέχεται το νερό, των φυτών να το διαχέουν και όλοι μαζί να το ανακυκλώνουν, μαζί με άλλα χημικά στοιχεία και ενώσεις, οι θάλασσες δεν θα ήταν γεμάτες με ζωή και η ξηρά θα ήταν κατάξερη. Η ζωή υπάρχει λόγω του νερού και ο ωκεανός λόγω της ζωής. Σήμερα, η χημική σύνθεση και οι φυσικοχημικές λειτουργίες του παγκόσμιου ωκεανού νοούνται μόνο στο πλαίσιο των βιογεωλογικών διεργασιών. Οι διαλυμένες ανόργανες ουσίες του ωκεανού έχουν πολύ μεγάλη σημασία για την καλή λειτουργία του και τη λειτουργία της γης συνολικά. [3]

Αν η μεταβολή και η συνεχής αλλαγή των πετρωμάτων είναι ιδιαίτερα αργή και χάνεται στο βάθος του γεωλογικού χρόνου, η κίνηση ολόκληρης της μάζας του νερού στη γη είναι πιο γρήγορη και αδιάκοπη και μας γίνεται αντιληπτή σε καθημερινή και ετήσια βάση. Φυσικά αυτή η κίνηση δεν περιορίζεται στον κυματισμό της θάλασσας, τη ροή των ποταμών και τη μετακίνηση των νεφών. Είναι ένα ευρύτερο φαινόμενο, γνωστό και ως *υδρολογικός κύκλος*.

1.1 Ο ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Η προέλευση του νερού ανάγεται στην αρχή της δημιουργίας της γης όταν στην ατμόσφαιρα επικρατούσαν διάφορα αέρια (N_2 , O_2) και υδρατμοί. Οι υδρατμοί αυτοί, με τη συνεχή πτώση της θερμοκρασίας στον πλανήτη, συμπυκνώθηκαν και σταδιακά άρχισαν να σχηματίζονται μάζες νερού. Υπολογίζεται ότι η ποσότητα του ύδατος στις τρεις μορφές παρουσίας του στη γη (στερεή, υγρή, αέρια), στις προσιτές επιφανειακές περιοχές του πλανήτη μας, είναι περίπου $13,967 \cdot 10^{20}$ g. [4]

Το 97,9% του νερού της γης είναι σε υγρή κατάσταση, ενώ το 97,25% του συνολικού νερού είναι αλμυρό, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η άρδευση, η πόση ή η βιομηχανική του χρήση. Από την τεράστια ποσότητα νερού που υπάρχει στη γη μόνο το 2,8% είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε άλατα (γλυκό νερό) και από αυτό το μεγαλύτερο μέρος, 77,25% ή 2,1% του συνολικού είναι σε στερεή κατάσταση (πάγοι και χιόνια). Αξίζει να σημειωθεί ότι από το 0,62% του νερού χαμηλής αλατότητας, το μισό περίπου βρίσκεται σε βάθος μεγαλύτερο από 800m και έτσι ουσιαστικά δεν είναι διαθέσιμο. [5]

Ο υδρολογικός κύκλος, ή αλλιώς ο κύκλος του νερού, περιγράφει την παρουσία και την κυκλοφορία του νερού στην επιφάνεια της γης, καθώς και κάτω και πάνω από αυτή. Το νερό είναι πάντα σε κίνηση και πάντα σε αλλαγή, από την υγρή μορφή στην αέρια ή σε πάγο και αντίστροφα. Ο κύκλος του νερού λειτουργεί εδώ και δισεκατομμύρια χρόνια. Η ζωή στη γη εξαρτάται από αυτόν. Θα ήταν πολύ αφιλόξενο μέρος για τη ζωή χωρίς τον υδρολογικό κύκλο. [6]



Εικόνα 1.1: Ο υδρολογικός κύκλος του νερού [6]

Όπως αναφέρθηκε, το νερό απαντάται στον πλανήτη μας σε στερεή μορφή (πάγος), σε υγρή και σε αέρια μορφή (υδρατμοί). Η θάλασσα, τα ποτάμια, οι λίμνες, η ατμόσφαιρα και το έδαφος διαρκώς βρίσκονται σε μια δυναμική κατάσταση μεταφοράς ποσοτήτων νερού.

Η μεταφορά αυτή επιτυγχάνεται αρχικά με τους μηχανισμούς της εξάτμισης και της εξατμοδιαπνοής όπου με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας το νερό της θάλασσας και των ηπείρων (λίμνες, ποτάμια, έδαφος) εξατμίζεται. Στη συνέχεια οι υδρατμοί συμπυκνώνονται, σχηματίζουν σύννεφα τα οποία δίνουν βροχή, χιόνι, χαλάζι (κατακρημνίσματα) τα οποία η γη συλλέγει. Ακολουθεί η επιφανειακή απορροή, η διείσδυση στο έδαφος και η υπόγεια ροή του νερού. [7]

Το νερό, καθώς πέφτει με μορφή βροχής διαμέσου της ατμόσφαιρας, διαλυτοποιεί οξυγόνο, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και άλλα αέρια. Επίσης, έρχεται σε επαφή με διάφορους σωματιδιακούς και αέριους ρύπους που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα. Όταν το νερό πέφτει στο έδαφος συμπαρασύρει αιωρούμενο υλικό, μικροοργανισμούς και μια μεγάλη ποικιλία οργανικών και ανόργανων ουσιών. Τα επιφανειακά νερά που ρέουν στα ποτάμια έχουν συνήθως μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιωρούμενου υλικού από τα επιφανειακά νερά που αντιστοιχούν σε λίμνες. Το υπόγειο νερό περιέχει διάφορα συστατικά τα οποία διαλυτοποιήθηκαν κατά τη δίοδό τους διαμέσου των εδαφικών στρωμάτων. Οι ποσότητες και τα είδη των συστατικών που περιέχονται στο υπόγειο νερό εξαρτώνται από το χρόνο επαφής του με τα διάφορα εδαφικά στρώματα και από την ορυκτολογική και χημική σύσταση των στρωμάτων αυτών. [7]

Στην περίπτωση που το νερό διεισδύει στο έδαφος, εξασφαλίζεται η συγκράτηση και η αποθήκευσή του από αυτό. Σημαντικό ρόλο παίζει η βλάστηση και η οργανική ύλη του χώματος. Εφόσον το νερό ακολουθήσει το δρόμο της εξατμοδιαπνοής, επιστρέφει γρήγορα στην ατμόσφαιρα είτε με κατευθείαν εξάτμιση είτε μέσω της διαπνοής των φυτών. Τα φυτά επιταχύνουν πολύ αυτή τη διεργασία γιατί απορροφούν σημαντικές ποσότητες νερού με τις ρίζες τους και τις αποβάλλουν με τα φύλλα τους στην ατμόσφαιρα. Η περίπτωση της επιφανειακής απορροής του νερού ευνοείται ιδιαίτερα από την καταστροφή της φυσικής βλάστησης και αποτελεί τον κυριότερο παράγοντα διάβρωσης των εδαφών. Τελικά, ένα

μεγάλο μέρος των υδάτων της στεριάς καταλήγει στη θάλασσα με επιφανειακή ή υπόγεια ροή. Η εξάτμιση από την επιφάνεια του παγκόσμιου ωκεανού αποτελεί τη σπουδαιότερη οδό επιστροφής του νερού στην ατμόσφαιρα. [8]

1.2 ΝΕΡΟ – Ο «ΔΙΑΦΑΝΟΣ» ΧΡΥΣΟΣ

Το νερό είναι ένα κοινωνικό αγαθό, που θα έπρεπε να παρέχεται ελεύθερα και απλόχερα σε κάθε άνθρωπο, καθώς από την παροχή του συναρτάται η ίδια η ανθρώπινη ύπαρξη. Αντιθέτως αντιμετωπίζεται ως μέσο κερδοσκοπίας. Και αυτό την ώρα που ο πληθυσμός του πλανήτη αυξάνεται, οι ανάγκες πολλαπλασιάζονται και οι κλιματολογικές συνθήκες τείνουν προς το θερμότερο και ξηρότερο.



Εικόνα 1.2: Φωτογραφία του ποταμού Citarum, Ινδονησία [9]

Εξαιτίας της ραγδαίας αύξησης του πληθυσμού της γης, της μαζικής κατανάλωσης, της κατάχρησης των φυσικών πόρων και της μόλυνσης του νερού, η διαθεσιμότητα του πόσιμου νερού δεν επαρκεί για να καλύψει τις ανάγκες της σύγχρονης εποχής και διαρκώς μειώνεται. Για τον λόγο αυτό, το νερό αποτελεί ζωτικής σημασίας αγαθό σε όλη την υφήλιο και αιτία για πολλές πολιτικές διενέξεις. Σύμφωνα με προβλέψεις, το καθαρό νερό θα γίνει το πετρέλαιο του μέλλοντος καθιστώντας τον Καναδά με τα πλεονάζοντα αποθέματα νερού, την πιο πλούσια χώρα του πλανήτη. Σύμφωνα με έρευνα της UNESCO που πραγματοποιήθηκε το 2003 για τα παγκόσμια αποθέματα νερού, στα επόμενα 20 χρόνια η ποσότητα του νερού που αναλογεί στον καθένα προβλέπεται να μειωθεί κατά 30% - 40%. Ένα μεγάλο ποσοστό ανθρώπων που ζουν στη γη δεν έχουν επαρκές νερό ακόμα και για υποτυπώδη υγιεινή. Περισσότεροι από 2,2 εκατομμύρια άνθρωποι πέθαναν το 2000 από ασθένειες που σχετίζονται με την κατανάλωση μολυσμένου νερού ή με ξηρασία. Το 2004, σε μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τη φιλανθρωπική οργάνωση WaterAid, αναφέρεται ότι στη Βρετανία ένα παιδί πεθαίνει κάθε 15 δευτερόλεπτα από ασθένειες που σχετίζονται με το νερό. Το πόσιμο νερό, τώρα πολυτιμότερο από κάθε άλλη φορά στην ιστορία λόγω της εντατικής χρησιμοποίησής του στη γεωργία, στη σύγχρονη βιομηχανία και στην παραγωγή ενέργειας, χρειάζεται καλύτερη διαχείριση και λογική χρήση εάν δεν επιθυμούμε να ζήσουμε τραγικές καταστάσεις στο μέλλον. [9]

Στη δεκαετία του 1950 μόνο 5 χώρες αντιμετώπιζαν μεγάλο πρόβλημα επάρκειας νερού. Στο τέλος του αιώνα, οι χώρες με αυτό το πρόβλημα ανέρχονται σε 26. Ο πληθυσμός τους αγγίζει τα 300 εκατομμύρια. Γενικά, στις μέρες μας 145 χώρες είναι εξαιρετικά ευπαθείς και αντιμετωπίζουν, έστω και περιοδικά, προβλήματα λειψυδρίας.

Η έλλειψη ολοκληρωμένου υδροδοτικού σχεδιασμού στερεί, σήμερα, από 300 εκατομμύρια Αφρικανούς την πρόσβαση σε ασφαλές, πόσιμο νερό. Το δε εμπόριο πόσιμου νερού, σε ιδιαίτερα υψηλές τιμές, ανθεί σε μια σειρά από χώρες.

Ανάλογες είναι οι αιτίες έλλειψης υδάτινων πόρων και στην περιοχή της Μέσης Ανατολής και της αραβικής χερσονήσου. Το πρόβλημα επιβαρύνεται από τις χρόνιες διαμάχες ανάμεσα στο Ισραήλ και τις αραβικές χώρες για τα κατεχόμενα αραβικά εδάφη, στα οποία καταλήγουν ή πηγάζουν τα ελάχιστα τρεχούμενα ύδατα της περιοχής. Το Ισραήλ έχει ελέγξει, εκτρέψει και αξιοποιήσει στο μέγιστο βαθμό τους ελάχιστους υδάτινους πόρους. Έτσι, το 10% του πληθυσμού έχει στη διάθεσή του το 80% των υδάτινων πόρων. Οι Παλαιστίνιοι αγοράζουν νερό σε τιμή χρυσού από βυτία. Νερό, που συνήθως δεν πληρεί κανέναν όρο υγιεινής. [10]

Στη Βόρεια Αμερική, στην Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη, αλλά και στη Νότια Ασία και τις περιοχές του Ειρηνικού, ως κύρια αιτία της έλλειψης υδάτινων πόρων και πόσιμου νερού εμφανίζεται η ρύπανση. Τα περισσότερα ποτάμια και οι λίμνες των περιοχών αυτών έχουν επιβαρυνθεί από νιτρικά άλατα, απόβλητα βιομηχανιών και βαρέα μέταλλα (όπως μόλυβδος ή χρώμιο) εξαιτίας της παντελούς απουσίας ελέγχου στις μεγάλες βιομηχανικές μονάδες. Μεγάλο μέρος του εδάφους της Λατινικής Αμερικής (κυρίως το Μεξικό και το Περού) αντιμετωπίζει σοβαρά προβλήματα λειψυδρίας, ενώ τα πλούσια υδάτινα αποθέματα της υπόλοιπης ηπείρου είναι σε μεγάλο βαθμό προσβεβλημένα από διάφορα είδη ρύπανσης, εξαιτίας της ανεξέλεγκτης εκβιομηχάνισης, προς όφελος του κεφαλαίου. Η εκβιομηχάνιση των χωρών αυτών γίνεται με τη μεταφορά εκεί μεγάλων παραγωγικών μονάδων ξένων συμφερόντων, λόγω φτηνού κόστους εργασίας, φτηνών πρώτων υλών και ιδιαίτερα «ελαστικών» νόμων περιβαλλοντικής - δήθεν - προστασίας. [10]

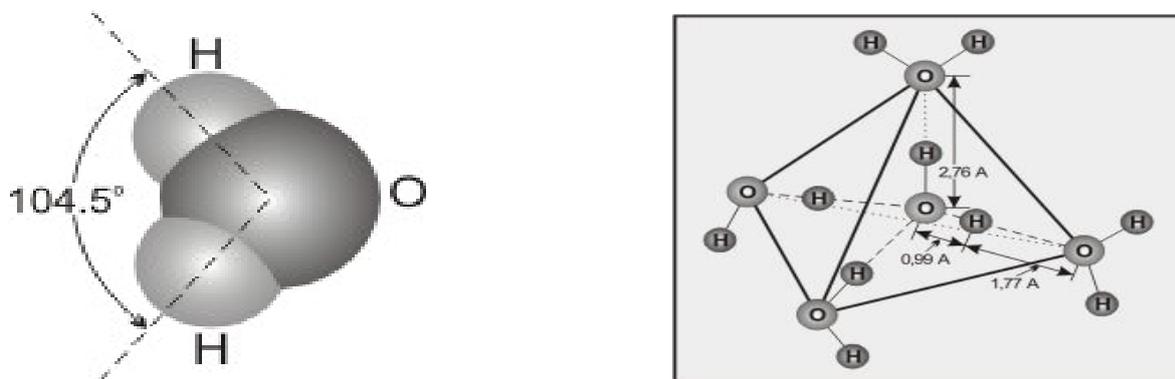
1.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Η μοριακή δομή του νερού, αν και απλή, οδηγεί σε μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες έχουν πρακτικό ενδιαφέρον για την ποιότητα, την επεξεργασία και τη διάθεσή του. Το νερό είναι το βασικό στοιχείο ανάπτυξης και διατήρησης της ζωής στον πλανήτη μας, όπως και το βασικό υλικό για τη σύγχρονη τεχνολογική ανάπτυξη. Με τους χημικούς του χαρακτήρες ως διαλυτικό μέσο, έχει οδηγήσει στη σημερινή ανάπτυξη της χημικής βιομηχανίας και μεταλλουργίας. Καμία από τις χημικές ενώσεις δεν έχει τόσο μεγάλη σημασία για την ύπαρξη και τη διατήρηση της ζωής όσο το νερό. Αποτελεί το υγρό ενεργειακό συστατικό της ζωντανής ύλης είτε αυτή είναι φυτική (φωτοσύνθεση) είτε ζωική (μεταβολισμός). Το νερό είναι το περιβάλλον μέσα στο οποίο ζουν, αναπτύσσονται και πολλαπλασιάζονται οι διάφοροι ζωικοί και φυτικοί οργανισμοί. Οι φυσικές και χημικές του ιδιότητες αποτελούν τη βάση των βιολογικών κύκλων και οι θερμικές του ιδιότητες ελέγχουν τις κλιματολογικές συνθήκες στον πλανήτη μας και στηρίζουν το μεγαλύτερο μέρος των δραστηριοτήτων ανθρώπου και βιομηχανίας. Από περιβαλλοντικής πλευράς το νερό αποτελεί το ζωτικό συστατικό της γης και η ενδεχόμενη ρύπανσή του θα προκαλούσε πρόβλημα ζωής και τεχνολογικής δραστηριότητας. [11]

1.3.1 Δομή του μορίου του νερού

Το νερό είναι μια ουσία άχρωμη, άοσμη, άγευστη και υγρή σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Αποτελεί το 70% του ανθρώπινου σώματος και είναι το απαραίτητο συστατικό για τη λειτουργία των κυττάρων, συμμετέχοντας σε όλες τις βιοχημικές διεργασίες. Τα φυτά από το νερό αποσπούν το υδρογόνο για τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Κάθε μόριο νερού αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου και ένα άτομο οξυγόνου, επομένως ο χημικός του τύπος είναι H_2O και το μοριακό του βάρος 18. Το νερό στην πραγματικότητα είναι μίγμα μορίων νερού με διαφορετικό μοριακό βάρος, αφού υπάρχουν τρία γνωστά ισότοπα του υδρογόνου (1H , 2H , 3H) και έξι ισότοπα του οξυγόνου (^{14}O , ^{15}O , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , ^{19}O). Με τα τρία ισότοπα του υδρογόνου και τα τρία σταθερά ισότοπα του οξυγόνου (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O), δημιουργούνται 18 πιθανοί συνδυασμοί ισοτόπων νερού. [12]

Ο χημικός δεσμός που συγκρατεί το μόριο είναι ομοιοπολικός, δηλαδή κάθε άτομο υδρογόνου μοιράζεται το ελεύθερο ηλεκτρόνιό του με τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους του οξυγόνου. Το μόριο του νερού δεν είναι γραμμικό, δηλαδή οι δεσμοί του ατόμου του οξυγόνου με τα δύο άτομα του υδρογόνου, δεν βρίσκονται πάνω στην ίδια ευθεία αλλά σχηματίζουν γωνία 104.5° και η απόσταση του δεσμού $O - H$ ανέρχεται σε 0.96 \AA . Η διάταξη αυτή δίνει στο μόριο του νερού ασυμμετρία και μεγάλη διπολική ροπή. Το κέντρο του θετικού φορτίου βρίσκεται προς την πλευρά του υδρογόνου και του αρνητικού προς την πλευρά του οξυγόνου. Ο υψηλός πολικός χαρακτήρας του μορίου εξηγεί τη μεγάλη του διηλεκτρική σταθερά (78.5 στους $25^\circ C$) και άλλες ιδιότητες αυτού, όπως είναι η διάλυση ετεροπολικών ενώσεων στο νερό, ιδιότητα που το καθιστά ένα από τα καλύτερα διαλυτικά μέσα. Το νερό παρουσιάζει έντονα το φαινόμενο της σύζευξης, με τη δημιουργία δεσμών με γέφυρα το υδρογόνο. Τα μόρια δηλαδή του νερού σχηματίζουν δεσμούς μεταξύ του ηλεκτροθετικού υδρογόνου του ενός μορίου και του ηλεκτροαρνητικού ατόμου (πχ. οξυγόνου) του άλλου μορίου. Η ενέργειά τους είναι της τάξης των $0,13 - 0,31 \text{ eV}$ ή μεταξύ 1 και 12 kcal/mol . Έτσι, στους $25^\circ C$ ο αριθμός των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού, έχει τέτοια τιμή, ώστε ο στοιχειομετρικός τύπος του, δεν είναι ο γνωστός H_2O αλλά $H_{180} O_{90}$ [4]. Παρόλο που το μόριο του νερού είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, συμπεριφέρεται ως δίπολο λόγω ασύμμετρης κατανομής των φορτίων.



Εικόνα 1.3: Το μόριο του νερού και η σύνδεση των μορίων του με δεσμούς υδρογόνου

1.3.2 Φυσικές ιδιότητες του νερού

Οι φυσικές ιδιότητες του νερού είναι οι εξής: [13], [14]

Πολικότητα

Η πολικότητα που εμφανίζει το μόριο του νερού είναι πολύ σημαντική ιδιότητα και υπεύθυνη για πολλές άλλες ιδιότητές του, καθώς και τον τρόπο που αντιδρά με το περιβάλλον. Το μόριο του νερού είναι κατάλληλο να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου και εμφανίζει υψηλή διηλεκτρική σταθερά, που είναι ίση περίπου με 78,5. Η διπολική ροπή του νερού είναι 1,858 debye, τιμή που χαρακτηρίζεται ως μία από τις μεγαλύτερες ανάμεσα στα υγρά. Έχει διεύθυνση κάθετη στην ευθεία που ενώνει τα δύο υδρογόνα με σημείο εφαρμογής το οξυγόνο.

Διαλυτική ικανότητα

Μια άλλη χαρακτηριστική ιδιότητα του νερού είναι η μεγάλη διαλυτική του ικανότητα, που οφείλεται στη μεγάλη διηλεκτρική σταθερά του, καθώς και στην πολικότητα των μορίων του. Έτσι το νερό είναι ένας καλός διαλύτης των ηλεκτρολυτών και των οργανικών ενώσεων με δεσμό υδρογόνου και κακός διαλύτης των μη πολικών ενώσεων. Διαλύει μια μεγάλη ποικιλία συστατικών από απλά άλατα μέχρι ορυκτά και πετρώματα. Παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στη χημική αποσάθρωση των πετρωμάτων όπου, μαζί με φυσικές και βιολογικές διεργασίες συμβάλλει στο σχηματισμό εδαφών. Το νερό είναι η μοναδική από τις συνηθισμένες ενώσεις που στη στερεή μορφή του (πάγος) είναι ελαφρύτερη από την υγρή (πυκνότητα πάγου σε 0°C περίπου ίση με 0,92 kg/L και πυκνότητα υγρού σε 0°C ίση με 0,99 kg/L), με αποτέλεσμα την επίπλευση των πάγων και τη διατήρηση της υδρόβιας πανίδας. Η πυκνότητα του νερού επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, την ατμοσφαιρική πίεση και την παρουσία διαφόρων ουσιών (άλατα, οργανικά υπολείμματα κ.ά).

Θερμοχωρητικότητα

Το νερό έχει τη μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα από όλα τα στερεά και τα υγρά με εξαίρεση την υγρή αμμωνία. Αποθηκεύει μεγάλα ποσά θερμότητας που μεταφέρονται με τα θαλάσσια ρεύματα και επηρεάζει το κλίμα των περιοχών. Μετριάζει τις ακραίες θερμοκρασίες στις παράκτιες περιοχές και συμβάλλει στο παγκόσμιο κλίμα δημιουργώντας τάσεις ομοιόμορφης κατανομής της θερμοκρασίας.

Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης - συμπύκνωσης

Το νερό έχει τη μεγαλύτερη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης - συμπύκνωσης από όλες τις φυσικές ενώσεις. Είναι η θερμότητα που πρέπει να προστεθεί σε 1g νερού για να μεταβεί από την υγρή στην αέρια φάση. Η θερμική αυτή ποσότητα είναι μεγάλη αφού πρέπει να σπάσουν όλοι οι δεσμοί υδρογόνου, πριν το νερό μεταβεί στην αέρια φάση και είναι 540 cal/g στους 100°C. Στη θάλασσα όμως, η εξάτμιση συμβαίνει σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία (π.χ. 20°C). Τότε τα μόρια που εξατμίζονται, αντλούν το ποσό της θερμότητας που χρειάζονται από τα γειτονικά τους μόρια, που είναι ακόμα σε υγρή φάση, προκαλώντας ψύξη. Στις θερμοκρασίες όμως αυτές, απαιτούνται 585 cal/g γιατί πρέπει να σπάσουν περισσότεροι δεσμοί υδρογόνου από ότι στους 100°C. Με τον τρόπο αυτό η εξάτμιση, από τα χαμηλά γεωγραφικά πλάτη, αφαιρεί τη θερμότητα που είχε συσσωρευτεί από την έντονη ηλιακή ακτινοβολία. Όταν γίνει συμπύκνωση και υγροποίηση αυτών των υδρατμών, σε μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη, η λανθάνουσα θερμότητα αποδίδεται στο περιβάλλον. Η απότομη απόδοση της θερμότητας στο περιβάλλον, προξενεί αναταραχή στην ατμόσφαιρα, με

αποτελεσμα να δημιουργούνται θύελλες και τυφώνες. Έτσι τεράστια ποσά θερμότητας μεταφέρονται από τον ισημερινό σε μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη.

Λανθάνουσα θερμότητα πήξης - τήξης

Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης, είναι η ποσότητα θερμότητας που πρέπει να προστεθεί στον πάγο, για να σπάσουν όσοι δεσμοί χρειάζεται ώστε αυτός να μεταπέσει στην υγρή φάση. Η ποσότητα αυτή (80 cal/g), είναι μικρότερη από την αντίστοιχη της εξάτμισης, γιατί σημαντικός αριθμός δεσμών υδρογόνου διατηρείται στο νερό χαμηλών θερμοκρασιών. Πρακτική εφαρμογή αποτελούν τα παγόβουνα τα οποία εισέρχονται στην ωκεάνια κυκλοφορία και απορροφούν μεγάλα ποσά θερμότητας από τους ωκεανούς ώσπου να λιώσουν.

Θερμική διαστολή

Το καθαρό νερό, μετά την τήξη του, όταν θερμανθεί αρχικά συστέλλεται (έως τους 4°C) και μετά διαστέλλεται. Όμως τα διαλυμένα άλατα στη θάλασσα επισκιάζουν αυτό το φαινόμενο, με αποτέλεσμα το πιο ψυχρό νερό να είναι και το πιο πυκνό. Έτσι η θερμική διαστολή του θαλασσινού νερού παρουσιάζει μονότονη αύξηση. Ο πάγος όμως με την τήξη αποβάλλει τα άλατα και έτσι συμπεριφέρεται σαν το καθαρό νερό. Γίνεται πιο ελαφρύς και επιπλέει. Η θερμική διαστολή επηρεάζει και τη μέση στάθμη της θάλασσας. Έχει υπολογιστεί με το δορυφορικό σύστημα TOPEX/POSEIDON ότι αύξηση της θαλάσσιας επιφανειακής θερμοκρασίας κατά 0,1°C σε παγκόσμια κλίμακα, αυξάνει λόγω διαστολής, την παγκόσμια μέση στάθμη κατά 1cm. Στη Μεσόγειο θάλασσα το ετήσιο εύρος της μεταβολής της στάθμης, λόγω συστολής - διαστολής μεταξύ χειμώνα και θέρους, εκτιμάται ότι φτάνει τα 10 cm περίπου .

Επιφανειακή τάση

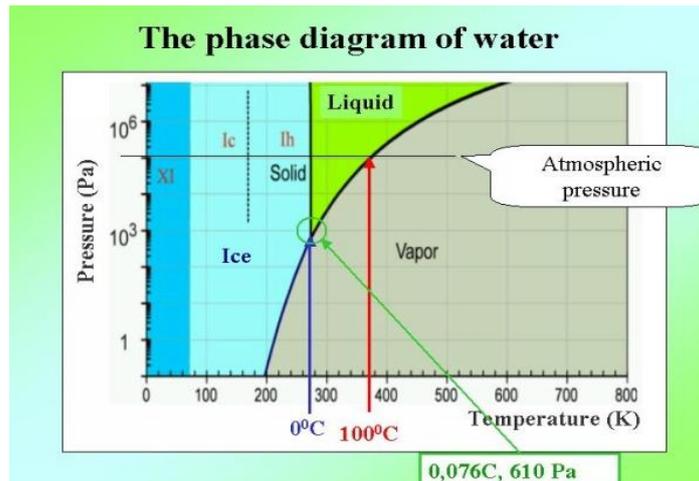
Το νερό έχει τη μεγαλύτερη επιφανειακή τάση από όλα τα υγρά. Έχει σημασία στο σχηματισμό σταγόνων, στη δημιουργία των κυμάτων αλλά έχει επίσης και μεγάλη βιολογική σημασία γιατί ελέγχει τη φυσιολογία του κυττάρου.

Διηλεκτρική σταθερά

Η διηλεκτρική σταθερά του νερού (78.5 στους 25°C) είναι η υψηλότερη όλων σχεδόν των υγρών και έχει μεγάλη σημασία για τη συμπεριφορά των ανόργανων διαλυμένων ενώσεων λόγω της υψηλής διάστασης που προκύπτει.

Ιξώδες

Το νερό έχει μικρότερο ιξώδες από τα περισσότερα υγρά. Αυτό διευκολύνει τόσο τη ροή του επάνω και μέσα στη χέρσο, όσο και στη μετακίνηση θαλάσσιων μαζών στον ωκεανό για την εξισορρόπηση διαφορών πίεσης, δημιουργώντας έτσι τα θαλάσσια ρεύματα.



Εικόνα 1.4: Το διάγραμμα φάσεων του νερού

1.4 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΥΔΑΤΙΝΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

1.4.1 Χημική σύσταση πόσιμου νερού

Η χημική σύσταση του φυσικού νερού προέρχεται από πολλές διαφορετικές πηγές διαλυμένων ουσιών. Στις πηγές αυτές συμπεριλαμβάνονται τα αέρια και τα αερολύματα της ατμόσφαιρας, η αποσάθρωση και διάβρωση των επιφανειακών πετρωμάτων, αντιδράσεις που συμβαίνουν στην υπόγεια επιφάνεια καθώς και φαινόμενα που προέρχονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα.

Στον πίνακα που ακολουθεί προσδιορίζονται οι κυριότερες παράμετροι του πόσιμου νερού, όπως καθορίζονται με βάση τη νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης. [1]

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Ενδεικτικές παράμετροι του πόσιμου νερού

Παράμετρος	Μονάδα έκφρασης αποτελεσμάτων	Παραμετρική τιμή
Ίοντα υδρογόνου	μονάδα pH	$6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$
Αγωγιμότητα	$\mu\text{S}/\text{cm}$	2500
Χλωριούχα άλατα	mg/l	250
Θειικά άλατα	mg/l	250
Νάτριο	g/l	200
Αργίλιο	$\mu\text{g}/\text{l}$	200
Νιτρικά άλατα	mg/l	50
Νιτρώδη άλατα	mg/l	0,5
Βρωμικά άλατα	mg/l	10
Κυανιούχα άλατα	$\mu\text{g}/\text{l}$	50
Αμμόνιο	mg/l	0,5
Φθοριούχα άλατα	mg/l	1,5
Σίδηρος	$\mu\text{g}/\text{l}$	200
Μαγγάνιο	$\mu\text{g}/\text{l}$	50
Χαλκός	mg/l	2,0
Αρσενικό	$\mu\text{g}/\text{l}$	10
Χρώμιο	$\mu\text{g}/\text{l}$	50

Υδράργυρος	μg/l	1,0
Μόλυβδος	μg/l	10
Νικέλιο	μg/l	20
Κάδμιο	μg/l	5,0

1.4.2 Χημική σύσταση θαλασσινού νερού

Η θάλασσα κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου δεν άλλαξε μόνο ως προς την μορφή, αλλά και ως προς την χημική σύσταση. Ο αρχέγονος ωκεανός δημιουργήθηκε όταν η θερμοκρασία της επιφάνειας της γης έπεσε κάτω από το σημείο ζέσεως του νερού. Με την εμφάνιση του πρώτου ωκεανού άρχισαν να δημιουργούνται τα πρώτα θαλάσσια ιζήματα και ιζηματογενή πετρώματα. Η μελέτη αυτών των πετρωμάτων δείχνει ότι, μέχρι πριν 1,5 - 2 δισεκατομμύρια χρόνια, η χημική σύσταση της θάλασσας ήταν πολύ διαφορετική από τη σημερινή. [15]

Μία σημαντική διαφορά εντοπίζεται στη ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου που ήταν τότε πολύ μικρότερη από τη σημερινή. Με τη σταδιακή ανάπτυξη των φυτών (καταρχήν μόνο θαλάσσιων και χερσαίων αργότερα) οι ποσότητες του παραγόμενου οξυγόνου αυξήθηκαν. Η σημερινή σύσταση του θαλασσινού νερού προέρχεται από την παγίωση μιας δυναμικής ισορροπίας, ανάμεσα στο ποσό των διαλυτών συστατικών που προστίθενται στη θάλασσα μάζα από την ατμόσφαιρα, τη λιθόσφαιρα και τη βιόσφαιρα και σε αυτά που απομακρύνονται από τη θάλασσα, μέσω της ενσωμάτωσής τους στα ιζήματα των βυθών ή μέσω της επιστροφής τους στην ατμόσφαιρα και τη βιόσφαιρα. [15]

Τα κύρια ανόργανα συστατικά του θαλασσινού νερού είναι τα ιόντα χλωρίου, νατρίου, καλίου, ασβεστίου και μαγνησίου. Τα ιόντα νατρίου και χλωρίου αντιπροσωπεύουν πάνω από το 85% του συνολικού βάρους των διαλυμένων αλάτων. Μία ειδική κατηγορία ανόργανων αλάτων είναι τα άλατα αζώτου, φωσφόρου και πυριτίου, γνωστά ως θρεπτικά άλατα. Η συνολική ποσότητα των διαλυμένων ουσιών ορίζεται ως αλατότητα και μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τον τόπο και το χρόνο. Ωστόσο, οι σχετικές αναλογίες των συστατικών διατηρούνται σε σημαντικό βαθμό σταθερές. Η συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων αλάτων υφίσταται διακυμάνσεις στο χώρο και το χρόνο.

Εκτός από τα κύρια στοιχεία που προαναφέρθηκαν, στο θαλασσινό νερό περιέχονται και πολλά άλλα στοιχεία, συνήθως σε απειροελάχιστες ποσότητες. Τα στοιχεία αυτά λέγονται ιχνοστοιχεία και συχνά έχουν μεγάλη σημασία για τη θαλάσσια ζωή.

Επειδή η θάλασσα βρίσκεται συνεχώς σε επαφή με την ατμόσφαιρα, τα αέρια υπάρχουν και στο νερό της, σε συγκεντρώσεις που εξαρτώνται από τη διαλυτότητά τους, καθώς και από τις χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν. Το άζωτο έχει μικρή σημασία για τη θαλάσσια ζωή, με εξαίρεση ορισμένα βακτήρια που ζουν πάνω ή κοντά στο βυθό. Το οξυγόνο προέρχεται από την ατμόσφαιρα και από τα θαλάσσια φυτά που φωτοσυνθέτουν. Σε μερικές θάλασσες που είναι σχεδόν κλειστές, δηλαδή απομονωμένες από τον παγκόσμιο ωκεανό, το οξυγόνο απουσιάζει τελείως από τα ακίνητα νερά του βυθού (π.χ. Μαύρη θάλασσα). Στις περιπτώσεις αυτές δεν υπάρχει ανάμιξη των ανώτερων με τα κατώτερα στρώματα, ενώ λόγω απουσίας οξυγόνου αναπτύσσονται αναερόβια βακτήρια που παράγουν υδρόθειο. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ευδιάλυτο στο θαλάσσιο νερό και προέρχεται είτε από το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας είτε από εκείνο που παράγεται από την αναπνοή των οργανισμών. Πολλοί θαλάσσιοι οργανισμοί δεσμεύουν το

διοξειδίο του άνθρακα υπό μορφή ανθρακικού ασβεστίου, με το οποίο κατασκευάζουν τα κελύφη τους. Τα κελύφη αυτά, μετά τον θάνατο των οργανισμών συσσωρεύονται στο βυθό και σχηματίζουν βιογενή ασβεστολιθικά ιζήματα. Αξίζει να επισημανθεί ο ρόλος που διαδραματίζει η θάλασσα στην απορρόφηση του ανθρωπογενούς διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο ενοχοποιείται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. [15]

Τα θαλάσσια ύδατα περιέχουν διάφορες διαλυμένες οργανικές ενώσεις, οι οποίες προέρχονται από την αποσύνθεση των περιττωμάτων και των νεκρών σωμάτων των οργανισμών. Τα προϊόντα της αποσύνθεσης της οργανικής ύλης βυθίζονται προς τα βαθύτερα στρώματα και συγχρόνως οξειδώνονται, καταναλώνοντας το οξυγόνο που βρίσκεται διαλυμένο στο νερό. Τελικά προϊόντα της οξείδωσης της οργανικής ύλης είναι το διοξειδίο του άνθρακα, το νερό, τα οξείδια του θείου, καθώς και τα νιτρικά, πυριτικά και φωσφορικά ανόργανα άλατα. [15]

Τα ανόργανα προϊόντα της αποσύνθεσης της οργανικής ύλης μπορούν να επανέλθουν στην επιφάνεια είτε με τις διεργασίες ανάμειξης των θαλάσσιων μαζών λόγω κυματισμού, είτε με τη βοήθεια ανοδικών ρευμάτων που παρατηρούνται κατά μήκος ορισμένων παράκτιων περιοχών. Με τον τρόπο αυτό επανεμπλουτίζονται με θρεπτικά άλατα οι επιφανειακές θαλάσσιες μάζες, ενώ τα βαθύτερα στρώματα επανεμπλουτίζονται με οξυγόνο και συνεπώς διατηρείται τόσο η παραγωγική ικανότητα, όσο και η ικανότητα αυτοκαθαρισμού του θαλάσσιου οικοσυστήματος. [15]

Το νερό των ωκεανών είναι ένα πολύπλοκο διάλυμα που περιέχει, έστω και σε ίχνη, όλα τα στοιχεία που συναντώνται στη γη. Παρόλα αυτά μόνο έξι στοιχεία συνιστούν το 99% όλων των διαλυμένων ουσιών. Τα στοιχεία αυτά είναι το χλώριο, το νάτριο, το θείο (στην μορφή SO₄), το μαγνήσιο, το ασβέστιο και το κάλιο. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα στοιχεία με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση. Εκτός όμως από τα ακόλουθα στη χημική σύσταση του θαλασσινού νερού συναντάμε και άλλα, αλλά με πολύ μικρότερες αναλογίες (πχ. N, Li, Rb, C, P, I, Ba, MO, Zn, Ni, As, Cu, Fe, U, Mn, Al, Ti, Sn, Co, Cs, Sb, Ag, Hg, Cd, Se, Ge, Cr κ.ά.). [16] Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η χημική σύσταση του θαλασσινού νερού:

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

Χημική σύσταση θαλασσινού νερού

Στοιχείο	Χημικός τύπος	Συγκέντρωση g/kg	% κατά βάρος
χλώριο	Cl ⁻	18,980	55,04
νάτριο	Na ⁺	10,556	30,61
θειούχα	SO ₂	2,649	7,68
μαγνήσιο	Mg ⁺⁺	1,272	3,69
ασβέστιο	Ca ⁺⁺	0,400	1,16
κάλιο	K ⁺	0,380	1,10
δισανδρρικά	CO ₃ ²⁻	0,140	0,41
Βρωμίδια	Br ⁻	0,065	0,19
Βορικό οξύ	H ₃ BO ₃	0,026	0,07
στρόντιο	Sr ⁺⁺	0,013	0,04
φθόριο	F ⁻	0,001	0,00
Σύνολο		34,482	99,9

Από την πρώτη συστηματική ανάλυση δειγμάτων νερού από διάφορες περιοχές της γης, με το πρώτο ωκεανογραφικό ταξίδι του πλοίου Challenger (1872 - 1876), έγινε φανερό ότι υπήρχε εκπληκτική ομοιομορφία στη σύσταση του θαλασσινού νερού. Έτσι, ο William Dittmar, αναλύοντας τα δείγματα αυτά, διατύπωσε τον κανόνα των σταθερών αναλογιών, ο οποίος δεν άλλαξε μέχρι σήμερα. Με βάση τον κανόνα, τα κύρια στοιχεία που είναι διαλυμένα στο νερό βρίσκονται σε σταθερή αναλογία μεταξύ τους, ανεξάρτητα από τη συνολική ποσότητα στην οποία περιέχονται στη θάλασσα. Δηλαδή, μπορεί η συνολική ποσότητα των διαλυμένων ουσιών να μεταβάλλεται από τόπο σε τόπο και από εποχή σε εποχή, η σχέση όμως των ουσιών μεταξύ τους παραμένει εκπληκτικά σταθερή. Οι μόνες μεταβολές που παρατηρούνται είναι στην επιφάνεια κλειστών κόλπων με σημαντική επίδραση από εκβολές ποταμών και στο βάθος περιορισμένων λεκανών με σημαντική υποθαλάσσια ηφαιστειακή ή υδροθερμική δραστηριότητα, όπως η Ερυθρά Θάλασσα. Η παγκόσμια ωκεάνια κυκλοφορία είναι τόσο σημαντική, ώστε υπάρχει ανάμιξη μεταξύ όλων των ωκεανών της γης. Η ταχύτητα ανάμιξης υπερβαίνει κατά πολύ την ταχύτητα με την οποία τα κυριότερα στοιχεία προσθέτονται ή απομακρύνονται από τους ωκεανούς. Οι σύγχρονες μέθοδοι εκτιμούν τον μέσο χρόνο ωκεάνιας ανάμιξης σε 1.000 έτη. [16], [17]

1.4.3 Χημική σύσταση γλυκού νερού (ποταμών, λιμνών)

Τα συστατικά του νερού ενός ποταμού περιλαμβάνουν αιωρούμενα ανόργανα υλικά (συμπεριλαμβανομένων και των βασικών στοιχείων Al, Fe, Si, Ca, K, Mg, Na, P), διαλυμένα ανόργανα ιόντα, διαλυμένες θρεπτικές ύλες (άζωτου, φωσφόρου και λιγότερο πυριτίου), αιωρούμενο και διαλυμένο οργανικό υλικό, αέρια αλλά και βαριά μέταλλα. [18]

Το βρόχινο νερό και το χιόνι περιέχουν σκόνη, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα, ιόντα, ευγενή αέρια και ίχνηθειώδους ήθειϊκού οξέος αλλά και νιτρώδους ή νιτρικού αμμωνίου. Όταν το νερό της βροχής έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια της γης, η σύστασή του αλλάζει δραστικά. Προσλαμβάνει συστατικά από τη διάλυση αλάτων που έχουν συσσωρευτεί στο έδαφος μετά την εξάτμιση του νερού και ορυκτών που προέρχονται από την αποσύνθεση των πετρωμάτων. Έτσι, τα επιφανειακά νερά εμπλουτίζονται με αιωρούμενα σωματίδια και διαλυμένα συστατικά. Αντίθετα με τα επιφανειακά νερά, τα υπόγεια χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ανόργανων συστατικών αφού το νερό κινείται με πολύ μικρότερη ταχύτητα μέσα στα πετρώματα του εδάφους και έρχεται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε επαφή με τα ορυκτά τους, αποσπώντας έτσι από αυτά περισσότερα συστατικά σε διάλυση [18]. Η αύξηση επίσης της θερμοκρασίας του εδάφους κατά 10°C κάθε 30 μέτρα συντελεί στην αύξηση της διαλυτότητας των στερεών ουσιών.

Τα επιφανειακά νερά χαρακτηρίζονται κυρίως από μεγάλη ποικιλία στη σύνθεση αλλά και στη συγκέντρωση διαλυμένων ιόντων, η οποία και εξαρτάται από τη γεωλογία της λεκάνης απορροής (τύπος πετρωμάτων), το κλίμα (ποσοστό βροχόπτωσης, σύσταση βροχής), το ανάγλυφο, το ποσοστό φυτοκάλυψης και την τροφοδοσία από υπόγειους υδροφορείς.

Η ολική συγκέντρωση των διαλυμένων ιόντων είναι περίπου διπλάσια σε ποτάμια που αποστραγγίζουν ιζηματογενή παρά μεταμορφωσιγενή ή πυριγενή εδάφη, λόγω της διαφορετικής αντίστασης των πετρωμάτων στη διάβρωση [18]. Τέσσερα κατιόντα (ιόντα θετικά φορτισμένα) και τέσσερα ανιόντα (ιόντα αρνητικά φορτισμένα) κυριαρχούν στη σύνθεση των νερών και ονομάζονται βασικά ιόντα. Τα τέσσερα κατιόντα είναι: το ασβέστιο (Ca^{++}), το μαγνήσιο (Mg^{++}), το νάτριο (Na^+) και το κάλιο (K^+). Τα τέσσερα ανιόντα είναι: το

οξυανθρακικό (HCO_3^-), το θειικό (SO_4^{2-}), το χλώριο (Cl^-) και το νιτρικό (NO_3^-) [16]. Στο νερό της βροχής η συγκέντρωση ιόντων είναι πολύ μικρότερη από ότι στα επιφανειακά νερά. Τα SO_4^{2-} , NH_4^+ και NO_3^- προέρχονται κυρίως από αέρια της ατμόσφαιρας ενώ τα Na^+ και Cl^- από άλατα της θάλασσας.

Στον πίνακα 3 φαίνεται η σύσταση του νερού των ποταμών και των λιμνών σε μέρη στο εκατομμύριο (pounds per million, ppm).

ΠΙΝΑΚΑΣ 3

Χημική σύσταση γλυκού νερού

Ιόντα	ppm
HCO_3^- CO_3^{2-}	58,8
Ca^{2+}	15,0
H_4SiO_4	13,1
SO_4^{2-}	11,2
Cl^-	7,8
Na^+	6,3
Mg^{++}	4,1
K^+	2,3
NO_3	1,0
Fe^{2+}	0,67
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0,24
K^+	2.3
F^-	0,09
Sr^{2+}	0,09

ΠΙΝΑΚΑΣ 4

Η σύσταση κατά μέσο όρο θαλασσινού και γλυκού νερού σε mmol · kg⁻¹

Στοιχείο	Θαλασσινό νερό (mmol · kg ⁻¹)	Γλυκό νερό (mmol · kg ⁻¹)
Na	468,0	0,26
Mg	53,1	0,17
Ca	10,3	0,38
K	10,2	0,07
Sr	0,09	----
Cl	546,0	0,22
SO ₄	28,2	0,11
HCO ₃	2,39	0,96
Br	0,84	----

Η σύσταση του νερού των ποταμών και των λιμνών είναι πολύ διαφορετική από αυτή του θαλασσινού νερού. Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι το θαλασσινό νερό είναι κυρίως ένα διάλυμα Na⁺ και Cl⁻ ενώ το νερό των ποταμών και των λιμνών είναι κυρίως διάλυμα Ca²⁺ και HCO₃⁻. [18]

Παρατηρείται όμως επίσης σημαντική μεταβλητότητα στη σύσταση του νερού των ποταμών και των λιμνών διαφορετικών ηπείρων. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η σύσταση των υδάτων ποταμών και λιμνών από διαφορετικές ηπείρους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5

Σύσταση (σε ppm) ποταμών και λιμνών διαφορετικών ηπείρων

Ήπειρος	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe	SiO ₂	Sum
Βόρεια Αμερική	68	20	8	1	21	5	9	1,4	0,16	9	142
Νότια Αμερική	31	4,8	4,9	0,7	7,2	1,5	4	2	1,4	11,9	69
Ευρώπη	95	24	6,9	3,7	31,1	5,6	5,4	1,7	0,8	7,5	182
Ασία	79	8,4	8,7	0,7	18,4	5,6	9,3		0,01	11,7	142
Αφρική	43	13,5	12,1	0,8	12,5	3,8	11		1,3	23,2	121
Αυστραλία	31,6	2,6	10	0,05	3,9	2,7	2,9	1,4	0,3	3,9	59

1.5 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΝΕΡΟΥ

Το νερό είναι μοναδικός φυσικός πόρος, τόσο γιατί είναι απαραίτητο για την επιβίωση του ανθρώπου και των άλλων οργανισμών, όσο και γιατί σε μακροχρόνια κλίμακα, η συνολική διαθέσιμη ποσότητα νερού σε κάθε περιοχή, είναι περίπου σταθερή. Το παραδοσιακό μοντέλο διαχείρισης των υδατικών πόρων, όπως και οποιουδήποτε άλλου φυσικού πόρου, στηρίζεται στην τεχνοκρατική αντίληψη, σύμφωνα με την οποία, σημασία έχει η οικονομική ανάπτυξη και η τεχνολογική πρόοδος και συνεπώς κάθε φυσικός πόρος αποτελεί μία από τις συνιστώσες της ανάπτυξης αυτής. Το αποτέλεσμα της μακροχρόνιας εφαρμογής του μοντέλου αυτού εκδηλώνεται τα τελευταία χρόνια, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες περιοχές, με την ανεπάρκεια νερού, η οποία οφείλεται στην αύξηση των απαιτήσεων σε νερό και την υποβάθμιση της ποιότητάς του. [19]

Ο όρος «ποιότητα του νερού» δεν συνιστά από μόνος του μία συγκεκριμένη αξία καθώς υπόκειται εννοιολογικά και πρακτικά σε συνεχείς μεταβολές και συνεπώς πρέπει να θεωρείται και να μελετάται σε σχέση με τα οικολογικά συστήματα και τις διαφορετικές χρήσεις του νερού. Μόνο μία λεπτομερής ανάλυση των ποσοτικών και ποιοτικών απαιτήσεων των διαφορετικών χρήσεων του νερού μπορεί να οδηγήσει στην εκτίμηση της ποιότητας και της επάρκειας ή της ανεπάρκειας των διαθέσιμων υδατικών πόρων. [19]

1.5.1 Παράμετροι χαρακτηρισμού της ποιότητας των υδάτων

Η ποιότητα του νερού αναφέρεται στη χημική του σύνθεση με τα διαλυμένα και αιωρούμενα υλικά, στην ενεργειακή του κατάσταση με τη μορφή της θερμότητας και της ραδιενεργού ακτινοβολίας και στα βιολογικά υλικά που περιέχει στον όγκο του. Η ποιότητα του νερού προσδιορίζεται σε σχέση με ορισμένες παραμέτρους που είναι είτε ουσίες, είτε ομάδες ουσιών, είτε χαρακτηριστικά του νερού (φυσικά, χημικά, βιολογικά και μικροβιολογικά). Ο χαρακτηρισμός του νερού σε καλής ή κακής ποιότητας γίνεται σε σχέση με τις τιμές των παραμέτρων αυτών και τη χρήση του νερού. Ο αριθμός των παραμέτρων δεν είναι σταθερός και εξαρτάται από τη χρήση του νερού, ενώ μεταβάλλεται με το χρόνο, όταν συνήθως διαπιστωθεί ότι κάποιο συστατικό μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στους χρήστες του νερού. Στην Ελλάδα ενσωματώθηκε η κοινοτική οδηγία 2000/60/EK με τον κατάλογο ουσιών προτεραιότητας στο ΠΔ 51/ΦΕΚΑ54/8 Μαρτίου 2007 και έχουν καθοριστεί οι παράμετροι ελέγχου των υδάτων, συμπεριλαμβάνοντας 33 ουσίες προτεραιότητας. Σε άλλες Ευρωπαϊκές χώρες χρησιμοποιούνται μέχρι και 64 παράμετροι για τον χαρακτηρισμό του νερού ενώ η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ χρησιμοποιεί 120 παραμέτρους. [19], [20]

Άλλη ομαδοποίηση των παραμέτρων αυτών ως προς τα προβλήματα ρύπανσης, τις επιπτώσεις τους στη δημόσια υγεία και τη χρήση του νερού, μπορεί να γίνει στις εξής κατηγορίες [19]: α) μικροοργανισμοί που είναι δείκτες πρόκλησης ασθενειών στους ανθρώπους, β) αιωρούμενα υλικά με προβλήματα στα επιφανειακά νερά και τους χρήστες τους, γ) αποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες με προβλήματα στο ισοζύγιο οξυγόνου των επιφανειακών νερών, δ) θρεπτικά στοιχεία που επηρεάζουν την υδρόβια ζωή και τον ευτροφισμό, ε) ανόργανα στοιχεία που προκαλούν μεταβολές στην αλατότητα και τη συγκέντρωση των ιόντων και αποτελούν βασικές παραμέτρους εκτίμησης της καταλληλότητας των υδατικών πόρων για τις περισσότερες χρήσεις, στ) ανόργανοι μικρορυπαντές που ανήκουν στην ομάδα των ανόργανων μικροστοιχείων που μπορεί να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις σε όλες τις μη βιομηχανικές χρήσεις, ζ) οργανικοί

μικρορυπαντές που περιλαμβάνουν τις οργανικές ουσίες που δύσκολα αποικοδομούνται και έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη και υδροβία ζωή, η) αέρια που συμβάλλουν στην όξινη βροχή με τελικό αποτέλεσμα την αύξηση της οξύτητας των επιφανειακών και υπόγειων νερών και θ) νιτρικά που αποτελούν απειλή για την ανθρώπινη υγεία. [19]

1.5.2 Ποιότητα υδατικών πόρων και διαχρονικές μεταβολές της

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες η φυσική ποιότητα των υδατικών πόρων μεταβλήθηκε σημαντικά εξαιτίας διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων και χρήσεων του νερού. Οι περισσότερες περιπτώσεις ρύπανσης αναπτύχθηκαν βαθμιαία μέχρις ότου έγιναν φανερές και μετρήσιμες. Χρειάστηκε αρκετό διάστημα μέχρι να φτάσει ο άνθρωπος στην αναγνώριση των προβλημάτων ρύπανσης και ακόμα περισσότερο για να γίνουν οι απαραίτητες μετρήσεις και οι έλεγχοι. Στα μέσα του εικοστού αιώνα και ταυτόχρονα με τη μεγάλη βιομηχανική ανάπτυξη, εμφανίστηκε στα μεγάλα ποτάμια της Ευρώπης και Β. Αμερικής, το πρόβλημα της σοβαρής εποχιακής μείωσης του οξυγόνου, το οποίο οφειλόταν στην υπερφόρτωση των ποταμών με αποικοδομούμενα οργανικά λύματα αστικής και βιομηχανικής προέλευσης. Το γεγονός αυτό προκάλεσε γενική υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων τους. Το πρόβλημα αυτό ακολούθησαν και άλλα διαφορετικής μορφής, έκτασης και έντασης (ευτροφισμός, συσσώρευση βαρέων μετάλλων και οργανικών μικρορύπων, οξίνιση και τέλος αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρικών). [19], [20]

Η υπερφόρτιση των υδατορευμάτων με βιοαποικοδομήσιμα οργανικά απόβλητα από τους παράχθιους οικισμούς και βιομηχανίες αντιμετωπίστηκε με την εγκατάσταση βιολογικών σταθμών επεξεργασίας. Το αποτέλεσμα ήταν η βαθμιαία αποκατάσταση της ποιότητας του νερού των ποταμών. Παράλληλα όμως εμφανίστηκε το πρόβλημα του ευτροφισμού, που οφείλεται στις εισροές κυρίως φωσφόρου και αζώτου. Ο έλεγχος του ευτροφισμού επιτεύχθηκε με την μείωση του φωσφόρου, ενός από τα βασικά θρεπτικά συστατικά, αν και η αποκατάσταση των λιμνών γίνεται βραδέως και για να ολοκληρωθεί απαιτείται αρκετός χρόνος. [20]

Στη δεκαετία του 1970, νέα προβλήματα εμφανίζονται από τη βαθμιαία αύξηση των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα και στο νερό των ποταμών και λιμνών. Η βιοσυσσώρευση στα ψάρια είχε σαν αποτέλεσμα την ανάγκη επέμβασης στις πηγές τους, ιδιαίτερα των πιο επιβλαβών μετάλλων, όπως ο υδράργυρος και ο μόλυβδος. Την ίδια περίοδο, η ρύπανση του περιβάλλοντος εισέρχεται σε μια νέα φάση από την παραγωγή και χρήση πολλών συνθετικών ουσιών. Το αποτέλεσμα είναι να υπάρχουν αυτές παντού σήμερα στα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Οι επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων και των οικοσυστημάτων άρχισαν να μελετούνται εντατικά και η έρευνα για τον έλεγχο, μείωση ή περιορισμό τους αποτελούν την κύρια προσπάθεια των επόμενων ετών. [19], [20]

Άλλα προβλήματα που εμφανίστηκαν την περίοδο αυτή είναι η ατμοσφαιρική μεταφορά των αέριων ρύπων από τις καύσεις των ορυκτών καυσίμων, η οξίνιση των λιμνών και των ποταμών και η μεταφορά των ρύπων αυτών στα υπόγεια νερά. Από τα πρώτα χρόνια της δεκαετίας του 1980 παρατηρήθηκε ότι τα νιτρικά στα υπόγεια και επιφανειακά νερά σε πολλές περιπτώσεις υπερβαίνουν τα συνιστώμενα όρια. Η αιτία είναι η εκτεταμένη χρήση αζωτούχων λιπασμάτων και στερεών αποβλήτων (ζώων και λάσπης βιολογικών σταθμών). Τα τελευταία χρόνια, τα περιβαλλοντικά προβλήματα επεκτείνονται σε παγκόσμια κλίμακα. Στα προβλήματα αυτά περιλαμβάνονται η αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου από την αύξηση των εκπομπών κυρίως του CO₂, η αύξηση του επιπέδου

της θάλασσας από το λιώσιμο των πάγων των πόλων, οι μεγάλες και καταστροφικές πλημμύρες λόγω της αύξησης της ραγδιότητας των βροχών, και η ερημοποίηση νέων εκτάσεων λόγω των κλιματικών αλλαγών. [19]

Η ρύπανση και η μόλυνση των υδατικών πόρων απασχολεί επί δεκαετίες τη διεθνή κοινότητα. Η μόλυνση του νερού από παθογόνους μικροοργανισμούς είναι το κύριο πρόβλημα στις περισσότερες υπανάπτυκτες και αναπτυσσόμενες χώρες, ενώ η χημική ρύπανση του νερού έχει ανακύψει ως εξίσου σοβαρή απειλή σε όλες τις χώρες με γεωργική και βιομηχανική ανάπτυξη. [19]

Αυτοί οι κίνδυνοι για τον άνθρωπο και το περιβάλλον αναγνωρίστηκαν από τον Ο.Η.Ε. και το 1975, στα πλαίσια του προγράμματός του για το περιβάλλον (UNEP), οπότε ιδρύθηκε το Παγκόσμιο Περιβαλλοντικό Σύστημα Επιμελητείας (GEMS). Πολλά διεθνή προγράμματα ελέγχου εφαρμόστηκαν από την UNEP, τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), τον Παγκόσμιο Οργανισμό Μετεωρολογίας (WMO), τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας (FAO), τον Οργανισμό Εκπαίδευσης, Επιστήμης και Πολιτισμού (UNESCO) και άλλους διεθνείς και διακυβερνητικούς οργανισμούς. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην ποιότητα και τη συμφωνία των στοιχείων που λαμβάνονται (ίδιες μεθοδολογίες μέτρησης), γεγονός που αυξάνει την αξία και την εγκυρότητα των μετρήσεων, έτσι ώστε τα στοιχεία αυτά να καταστούν χρήσιμα δεδομένα για την εκτίμηση της κατάστασης του περιβάλλοντος. [19]

1.5.3 Πηγές και διαδικασίες ρύπανσης υπόγειων νερών

Η διαμόρφωση της ποιότητας του νερού στο έδαφος και τους υπόγειους υδροφορείς εξαρτάται από τη μεταφορά μάζας των διαφόρων ουσιών και στοιχείων που την καθορίζουν. Η ποιότητα του υπόγειου και εδαφικού νερού αναφέρεται στη χημική του σύνθεση, με τα διαλυμένα και αιωρούμενα υλικά, στην ενεργειακή του κατάσταση και στους μικροοργανισμούς. Η διαμόρφωση της σύστασης του νερού είναι αποτέλεσμα φυσικών, χημικών, βιολογικών διαδικασιών και ανθρώπινης επέμβασης, είτε με την απευθείας εισαγωγή χημικών και βιολογικών ουσιών στα υπόγεια νερά, είτε έμμεσα, επεμβαίνοντας στις φυσικές διαδικασίες που επηρεάζουν το σύστημα των υπόγειων νερών (π.χ. εισροή θαλασσινού νερού). Η χημική σύσταση του φυσικού υπόγειου νερού εξαρτάται μόνο από τις φυσικές διαδικασίες και είναι αποτέλεσμα της υδρογεωλογικής και γεωχημικής ιστορίας του. Η ανθρώπινη επέμβαση προσδιορίζεται σε περιοχές με σημαντική χρήση της γης, όπως σε αστικοποιημένες περιοχές, μεταλλεία και αγροτικές περιοχές. Το νερό, είτε προέρχεται από τις βροχοπτώσεις είτε από τα υγρά απόβλητα που εφαρμόζονται στο έδαφος, είναι ο κύριος παράγοντας μεταφοράς ουσιών μέσα στο έδαφος. Το επιφανειακό νερό διηθείται στο έδαφος και διαμέσου της ακόρεστης ζώνης κινείται προς τους υπόγειους υδροφορείς, όπου διακλαδίζεται προς διάφορες διευθύνσεις ανάλογα με τις συνθήκες ροής που επικρατούν στον υδροφορέα. Το ρυπασμένο νερό ακολουθεί τις καθορισμένες διαδικασίες κίνησης του υπόγειου νερού. [19], [21]

Με την πάροδο του χρόνου, η ένταση της ρύπανσης του νερού είτε μειώνεται μέσα στο υδροφορέα ή το ρυπασμένο νερό οδηγείται προς ένα φρεάτιο είτε εξέρχεται στα επιφανειακά υδάτινα συστήματα (ποτάμια, λίμνες, θάλασσα). Η ταφή των στερεών αποβλήτων (χωματερές από σκουπίδια οικισμών και στερεών αποβλήτων βιομηχανιών) μπορεί να αποτελέσει αιτία υποβάθμισης της ποιότητας των υπόγειων νερών λόγω της έκπλυσης που προκαλεί το νερό που διέρχεται από τη μάζα των αποβλήτων. Τα εκπλύματα (leachates) αποτελούνται από το νερό που κατά την κίνησή του δια μέσου της μάζας των στερεών

αποβλήτων εμπλουτίζεται με ρύπους και τα παράγωγα της αποικοδόμησης των αποβλήτων με τις χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις. [19]

Η άρδευση σε ξηρά και ημίξηρα κλίματα είναι υπεύθυνη για τη μεταφορά και εναπόθεση των ανόργανων ενώσεων και αλάτων στην ακόρεστη ζώνη. Λόγω της εξατμισοδιαπνοής, αυξάνει η συγκέντρωση των αλάτων στο εδαφικό νερό με αποτέλεσμα το νερό που διηθείται βαθιά να περιέχει διαλυμένα άλατα σε συγκεντρώσεις δύο και τρεις φορές μεγαλύτερες από αυτές του εφαρμολζόμενου νερού.

Στα διαπερατά εδάφη, η περίσσεια νερού που περνά τη ζώνη παρασέρνει τα διαλυμένα υλικά (ιδιαίτερα τα ιόντα χλωρίου, θειικών, νιτρικών και νατρίου) στα υπόγεια νερά. Η επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση του νερού για άρδευση είναι μία σοβαρή διαδικασία συσσώρευσης των αλάτων στα επιφανειακά και τα υπόγεια νερά. [22]

Με την εφαρμογή των λιπασμάτων στο έδαφος, που συνήθως περιέχουν ανόργανα στοιχεία, προκαλείται αύξηση των λιπασματικών στοιχείων στο εδαφικό διάλυμα. Ποιοτικά οι πιο επιβλαβείς ρύποι για την υγεία του ανθρώπου, από τη γεωργία, είναι τα νιτρικά ιόντα, τα οποία με μεγάλη ευκολία μεταφέρονται με το νερό που διηθείται βαθιά, δια μέσου της ακόρεστης ζώνης του εδάφους και της υπόγειας ροής, στους υπόγειους υδροφορείς. Η άρδευση και η εφαρμογή των λιπασμάτων ανόργανου αζώτου φαίνεται ότι συντελούν στην ταχύτατη αύξηση των νιτρικών σε πολλές αγροτικές περιοχές. Αλλά αύξησή τους μπορεί να παρατηρηθεί και σε μη αρδευόμενες περιοχές με οργανικά εδάφη. Σε αυτή την περίπτωση τα νιτρικά απελευθερώνονται κατά την ανοργανοποίηση των φυτικών υπολειμμάτων και των ζωικών αποβλήτων που ενσωματώνονται στο έδαφος. Τα στερεά απόβλητα (κοπριές) των ζώων είναι επίσης σημαντικές πηγές νιτρικών και διαλυμένων αλάτων. [22]

Τα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα στη γεωργία για την προστασία των καλλιεργειών από τα έντομα (εντομοκτόνα), μύκητες (μυκητοκτόνα) και βακτήρια (βακτηριοκτόνα) και την καταπολέμηση των ζιζανίων (ζιζανιοκτόνα) αποτελούν σημαντικό κίνδυνο ρύπανσης των υπογείων νερών. Παρότι οι οργανικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σαν φυτοφάρμακα είναι ταχείας αποικοδόμησης, σημαντικές ποσότητες αυτών και των προϊόντων της διάσπασής τους έχουν καταγραφεί στα υπόγεια νερά. Σημαντικό ρόλο για τη σοβαρότητα της ρύπανσης από τα αγροχημικά αποτελεί η τοξικότητα, η ποσότητα και ο χρόνος παραμονής της ουσίας στο έδαφος καθώς και ο τρόπος εφαρμογής τους.

Οι πιο σπουδαίοι μικροοργανισμοί στα υπόγεια νερά είναι τα παθογόνα βακτήρια, οι μύκητες και διάφορα άλλα παράσιτα. Τα σοβαρότερα προβλήματα υγείας που προκαλούνται από τους μικροοργανισμούς του υπόγειου νερού είναι ο τύφος, η χολέρα και η ηπατίτιδα. Οι πηγές των μικροοργανισμών είναι τα ανθρώπινα και ζωικά λύματα και απόβλητα. Η ρύπανση των υπόγειων νερών προκαλείται από την εδάφια διάθεση των λυμάτων των σταθμών επεξεργασίας αστικών λυμάτων και σηπτικών δεξαμενών, τις εκπλύσεις από τους σκουπιδότοπους, καθώς και τις ποικίλες γεωργικές πρακτικές, όπως η διάθεση στο έδαφος της ζωικής κόπρου για οργανική λίπανση. [22]

Τα μη αναμίξιμα με το νερό υγρά (non-aqueous phase liquids NAPLs), είναι ρύποι, που η παρουσία τους στην ακόρεστη ζώνη παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Τα υγρά αυτά εμφανίζουν μία χωριστή υγρή φάση στο υδάτινο περιβάλλον. Γενικά, τα NAPLs είναι υγρά τα οποία έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη ή μικρότερη από του νερού.

Διακρίνονται σε LNAPLs που είναι τα μη αναμίξιμα με το νερό υγρά με πυκνότητα μικρότερη από το νερό και σε DNAPLs που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από το νερό. Παράδειγμα ελαφρύτερων από το νερό είναι τα υγρά καύσιμα των υδρογονανθράκων, όπως η βενζίνη, το πετρέλαιο θέρμανσης, η κηροζίνη. Στα DNAPLs περιλαμβάνονται οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες όπως οι τετραχλωράνθρακες, το τριχλωροαιθάνιο, οι χλωροφαινόλες, τα χλωροβενζόλια, τα τετραχλωροαιθυλένια και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs). [19], [22]

Η σημασία των NAPLs στα υπόγεια νερά οφείλεται στην παραμονή τους κάτω από το έδαφος και την ικανότητα που έχουν να ρυπαίνουν μεγάλους όγκους νερού λόγω της μικρής δυνατότητας απομάκρυνσής του. Η μετακίνηση των ουσιών αυτών στο έδαφος εξαρτάται από την ποσότητα που ελευθερώνεται, τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους καθώς και από τη δομή του εδάφους δια μέσου του οποίου μετακινούνται.

Η εκτίμηση της ρύπανσης των υπογείων υδάτων και της επικινδυνότητας γίνεται με τη χρησιμοποίηση μαθηματικών μοντέλων που περιγράφουν τη μεταφορά μάζας, τους μετασχηματισμούς και τις αλληλεπιδράσεις με τα στερεά του εδάφους στην κορεσμένη και ακόρεστη ζώνη. Λόγω της πληθώρας δεδομένων που απαιτούνται για την εφαρμογή των μοντέλων αυτών, την τελευταία δεκαετία αναπτύσσονται απλοποιημένες διαδικασίες εκτίμησης της πιθανότητας ρύπανσης των υπογείων υδάτων που μπορούν να εφαρμοστούν σε μεγάλη χωρική κλίμακα και για διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. [19], [22]

1.5.4 Είδη ρυπογόνων ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον

Ως ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος ορίζεται η φυσική ή χημική μεταβολή του ύδατος, που προκαλεί δυσμενείς επιδράσεις στους βιολογικούς οργανισμούς. Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης συνδέονται άμεσα με ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως είναι οι γεωργικές καλλιέργειες, η βιομηχανία, οι θαλάσσιες μεταφορές, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (θερμική αλλοίωση), τα αστικά λύματα, τα βιομηχανικά απόβλητα και άλλες πηγές ρύπανσης. Οι βασικότερες επιδράσεις της ρύπανσης στα υδάτινα συστήματα περιλαμβάνουν δυσμενείς επιπτώσεις στην ποιότητα του ύδατος, την καταστροφή του φυσικού περιβάλλοντος των υδρόβιων οργανισμών, οξείες και υποοξείες τοξικές επιδράσεις για την υγεία τους και κατ' επέκταση στην υγεία των ανθρώπων. [23]

Τα είδη των ρυπογόνων ουσιών που εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον καθορίζονται από το είδος των ανθρώπινων δραστηριοτήτων και το είδος των ρυπαντών. Τα βασικότερα είδη χημικών ρύπων είναι τα εξής [23]:

α) **Βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή:** Τα μέταλλα αποτελούν φυσικά συστατικά του θαλάσσιου περιβάλλοντος, αν και εισάγονται σε αυτό και από ανθρωπογενείς πηγές. Περισσότερα από 40 στοιχεία χαρακτηρίζονται ως μέταλλα. Πολλά από αυτά, είναι απαραίτητα για την ομαλή λειτουργία των οργανισμών και κατ' επέκταση για τη διατήρηση της ισορροπίας των οικοσυστημάτων ενώ άλλα είναι ιδιαιτέρως τοξικά. Μακροθρεπτικά στοιχεία όπως ο σίδηρος, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το κάλιο και το νάτριο, είναι απαραίτητα για την επιβίωση των οργανισμών, αλλά καθίστανται τοξικά σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ιχνοστοιχεία όπως το χρώμιο, το κοβάλτιο, ο χαλκός, το μαγγάνιο, το νικέλιο, το σελήνιο και ο ψευδάργυρος, αποτελούν βασικά δομικά συστατικά σημαντικών βιολογικών μορίων (ένζυμα), τα οποία όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις επιφέρουν σοβαρές τοξικές επιδράσεις

στους βιολογικούς οργανισμούς και τα οικοσυστήματα. Άλλα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος, είναι τοξικά σε οποιαδήποτε συγκέντρωση.

β) **Ανόργανες ενώσεις:** Από τις ανόργανες ενώσεις ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αμμωνιακά, τα φωσφορικά και τα νιτρικά άλατα, τα οποία είναι τα κυριότερα είδη λιπασμάτων που χρησιμοποιούνται στη γεωργία και τα οποία ευθύνονται για σημαντικά προβλήματα ρύπανσης των υδάτων, με αποτέλεσμα αρνητικές επιπτώσεις (θάνατος, φαινόμενα ευτροφισμού, κλπ) στα υδάτινα οικοσυστήματα.

γ) **Οργανικές ενώσεις:** Υπάρχουν πολλά είδη οργανικών ενώσεων με δυσμενείς επιδράσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα. Μεταξύ αυτών συγκαταλέγονται πολυχλωριωμένα διφαινύλια (polychlorinated biphenyls, PCB's), διοξίνες (dioxins), πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια (PCDFs) και πολυχλωριωμένες φαινόλες, φυτοφάρμακα (Alachlor, Atrazine), παρασιτοκτόνα (DDT, Aldrin, Dieldrin, Heptachlor, κ.λ.π) και πετρελαιοειδή τα οποία είναι μίγμα άκυκλων, κυκλικών και πολυκυκλικών υδρογονανθράκων (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs).

δ) **Ραδιενεργά υλικά:** Τα ραδιενεργά υλικά εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον είτε από φυσικές πηγές, όπως πετρώματα, είτε από ανθρωπογενείς πηγές, όπως βιομηχανικές ή ιατρικές εφαρμογές. Η σοβαρότητα των δυσμενών επιδράσεων της ραδιενέργειας στους υδρόβιους οργανισμούς έχει καταστήσει απαραίτητη τη συστηματική παρακολούθηση της ραδιενεργούς περιβαλλοντικής ρύπανσης.

ε) **Παθογόνοι μικροοργανισμοί:** Κύρια πηγή παθογόνων παραγόντων στο υδάτινο περιβάλλον αποτελούν τα αστικά λύματα, τα οποία ενδέχεται να περιέχουν ιούς, βακτήρια ή πρωτόζωα. Οι κυριότεροι παθογόνοι μικροοργανισμοί που περιέχονται στα αστικά λύματα και εισέρχονται στα υδάτινα συστήματα, είναι οι μικροοργανισμοί *Salmonella* spp, *Escherichia Coli*, *Streptococcus* spp, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium tuberculosis*, ο μύκητας *Candida* και ιοί όπως της ηπατίτιδας, της πολιομυελίτιδας και της γρίπης.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί, ότι εκτός από την ρύπανση που οφείλεται στα προαναφερθέντα είδη ρυπογόνων ουσιών, υπάρχει και η βιολογική ρύπανση (biological invasion), η οποία αναφέρεται στην εισαγωγή/εισβολή οργανισμών στο οικοσύστημα. Στα υδάτινα συστήματα έχουν παρατηρηθεί αρκετές περιπτώσεις βιολογικής ρύπανσης και έχουν διεξαχθεί μελέτες για τις δυσμενείς επιπτώσεις της.

1.6 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η ρύπανση των υδάτων προκαλεί σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και άλλων ζωικών και φυτικών οργανισμών. Η παρουσία μυκήτων στο νερό, το ρυπασμένο με απόβλητα οργανικής προέλευσης νερό, μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ασθένειες, ιδιαίτερα λοιμώξεις. Οι περιπτώσεις που αναφέρονται συχνότερα στη βιβλιογραφία, αφορούν τον τύφο, τον παράτυφο, τη δυσεντερία και τη γαστρεντερίτιδα. Το πρόβλημα των ασθενειών είναι σοβαρότερο στην περίπτωση της οργανικής ρύπανσης στάσιμων νερών ή ποταμών που τα ρεύματά τους κυλάνε αργά. Αντίθετα, οι σχιζομύκητες δεν επιζούν συνήθως πολύ στα ποτάμια και απομακρύνονται γρήγορα. Το νερό μπορεί να καθαριστεί από σχιζομύκητες με την προσθήκη χλωρίου. Για το λόγο αυτό, αρρώστιες που μπορούν να μεταδοθούν με το νερό, όπως οι παραπάνω, εμφανίζονται σπάνια στις ανεπτυγμένες χώρες, ενώ στις αναπτυσσόμενες αποτελούν αρκετά συνηθισμένο φαινόμενο. [19], [22], [24]

Ορισμένοι άλλοι ιοί δεν μπορούν να εξουδετερωθούν τόσο εύκολα και προκαλούν την ανησυχία των ειδικών, πολλοί από τους οποίους πιστεύουν ότι τέτοιοι ιοί είναι υπεύθυνοι για τη μετάδοση ορισμένων ασθενειών, οι οποίες όμως δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως επιδημίες. Εκφράζονται επίσης ανησυχίες και φόβοι καθώς η σημαντική συγκέντρωση οργανικών χημικών ουσιών στο νερό μπορεί να προκαλέσει καρκίνο ή και γενετικές ανωμαλίες. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το αρσενικό είναι δηλητήριο που επηρεάζει την υγεία των ανθρώπων, ενώ η περίσσεια βορίου είναι επιζήμια στις γεωργικές καλλιέργειες. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις το φθόριο είναι ωφέλιμο και περιορίζει τη φθορά των δοντιών. Σε λίγο υψηλότερες συγκεντρώσεις, περίπου στα 1,5 mg/l, αυξάνει τη βλαβερή οδοντική φθορίωση και σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις είναι τοξικό για τον άνθρωπο αφού προκαλεί καταστροφή των οστών. Στο πόσιμο νερό σπουδαίο κριτήριο ποιότητας είναι η παρουσία ή όχι παθογόνων για τον άνθρωπο μικροοργανισμών. Η παρουσία κολοβακτηριδίων που βρίσκονται σε μεγάλους αριθμούς στα περιττώματα των ανθρώπων και των ζώων, δείχνει πιθανή παρουσία και άλλων μικροοργανισμών που προκαλούν ασθένειες. [24]

Από τα μέταλλα, ο χαλκός προκαλεί προβλήματα στο δέρμα και στους βλεννογόνους, ο υδράργυρος απορροφάται από το γαστρεντερικό σύστημα και επηρεάζει το νευρικό σύστημα, το κάδμιο εισέρχεται από το αναπνευστικό και γαστρεντερικό σύστημα προκαλώντας πνευμονικό οίδημα, βήχα, δυσκολία στην αναπνοή και πόνους στο στήθος όπως επίσης ναυτία, εμετούς και προβλήματα στο ήπαρ και τα νεφρά.

Είναι προφανές ότι δεν έχουν εξακριβωθεί ακόμη όλες οι επιδράσεις της ρύπανσης των υδάτων στην υγεία του ανθρώπου. Ο τεράστιος αριθμός των ρυπαντικών ουσιών, οι απέραντες εκτάσεις που καλύπτονται από τους υδατικούς πόρους και η έλλειψη των αναγκαίων χρηματικών πόρων αποτελούν τα κυριότερα εμπόδια για την επαρκή κατανόηση των συγκεκριμένων επιδράσεων. Το πρόβλημα γίνεται περισσότερο περίπλοκο όταν οι διάφορες χημικές ουσίες που βρίσκονται στο νερό εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό όχι μόνο μέσω του νερού αλλά και μέσω των τροφών ή του αέρα. Το γεγονός αυτό δυσχεραίνει την παρακολούθηση των σχέσεων της ρύπανσης του νερού και της υγείας. [19], [22], [24]

Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά οι κυριότερες χημικές ουσίες που έχουν τη σοβαρότερη επίπτωση στην υγεία μας:

α) Αρσενικό (αιμοποιητικό). Είναι δηλητηριώδες, βρίσκεται στην φύση αλλά και στα φυτοφάρμακα. Επιδρά στο νευρικό και γαστρεντερικό σύστημα.

β) Κάδμιο (εντοπίζεται σε προσθετικά βαφής πλαστικών, μπαταρίες, ηλεκτρονικά στοιχεία, στις γαλβανισμένες σωληνώσεις). Συνδέεται με νεφροπάθειες και υπέρταση.

γ) Χαλκός. Σε μεγάλη συγκέντρωση είναι πολύ τοξικός. Προκαλεί κύρωση του ήπατος.

δ) Χρώμιο (εντοπίζεται στη βυρσοδεψεία, στην παραγωγή καταλυτών, στα χρώματα, σε μυκητοκτόνα, στην βιομηχανία γυαλιού). Εισπνεόμενο είναι καρκινογόνο (καρκίνος του πνεύμονα).

ε) Νιτρικά (λιπάσματα). Μειωμένη μεταφορά οξυγόνου. Μετατροπή σε νιτρώδη.

στ) Νιτρώδη (λιπάσματα).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΓΡΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Για τη μείωση - απομάκρυνση των ρυπαντών των υγρών δειγμάτων είναι απαραίτητη η εφαρμογή των κατάλληλων μεθόδων επεξεργασίας. Ο απαιτούμενος βαθμός επεξεργασίας εξαρτάται από τον τελικό αποδέκτη του επεξεργασμένου αποβλήτου (λίμνη, ποτάμι, έδαφος, θάλασσα, αποχετευτικό δίκτυο) και τα αντίστοιχα αποδεκτά όρια για τελική διάθεση (καθορισμός ανώτατων επιτρεπτών ορίων απόρριψης).

Η επιλογή της μεθόδου πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτικά και ύστερα από ανάλυση των προβλημάτων της κάθε περίπτωσης ξεχωριστά. Η μέθοδος ή ο συνδυασμός μεθόδων που μπορούν να εφαρμοσθούν εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις και το είδος του προς απομάκρυνση ρυπαντικού φορτίου.

2.1.1 Κριτήρια ταξινόμησης μεθόδων ανάλυσης

Η ταξινόμηση των αναλυτικών μεθόδων μπορεί να γίνει με βάση διαφορετικά κριτήρια. Ο παραδοσιακός τρόπος ταξινόμησης είναι σε μεθόδους ποιοτικής ανάλυσης με σκοπό την ταυτοποίηση των συστατικών (στοιχείων ή ενώσεων) και μεθόδους ποσοτικής ανάλυσης, με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό και μέτρηση ενός ή περισσοτέρων συστατικών του δείγματος. Πέρα από τη γενική αυτή ταξινόμηση και με γνώμονα το γεγονός της συνωνυμίας της σύγχρονης αναλυτικής χημείας με την ποσοτική χημική ανάλυση, οι αναλυτικές μέθοδοι μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τα εξής κριτήρια [25]:

α) Τη μάζα, m , του αναλυόμενου δείγματος.

Οι μέθοδοι διακρίνονται σε:

- Μακρο-, όταν $m > 100$ mg
- Ημιμικρο-, όταν $m = 10 - 100$ mg
- Μικρο-, όταν $m = 1 - 10$ mg
- Υπερμικρο-, όταν $m < 1$ mg

β) Τις συνέπειες στην αρχική μορφή του δείγματος.

Οι αναλυτικές μέθοδοι μπορεί να είναι καταστρεπτικές, αν απαιτούν την διαλυτοποίηση του δείγματος ή μη καταστρεπτικές, αν αφήνουν το δείγμα στην αρχική του μορφή.

γ) Τη μετρούμενη ιδιότητα του δείγματος. Διακρίνονται σε κλασικές και ενόργανες μεθόδους οι οποίες περιγράφονται στη συνέχεια.

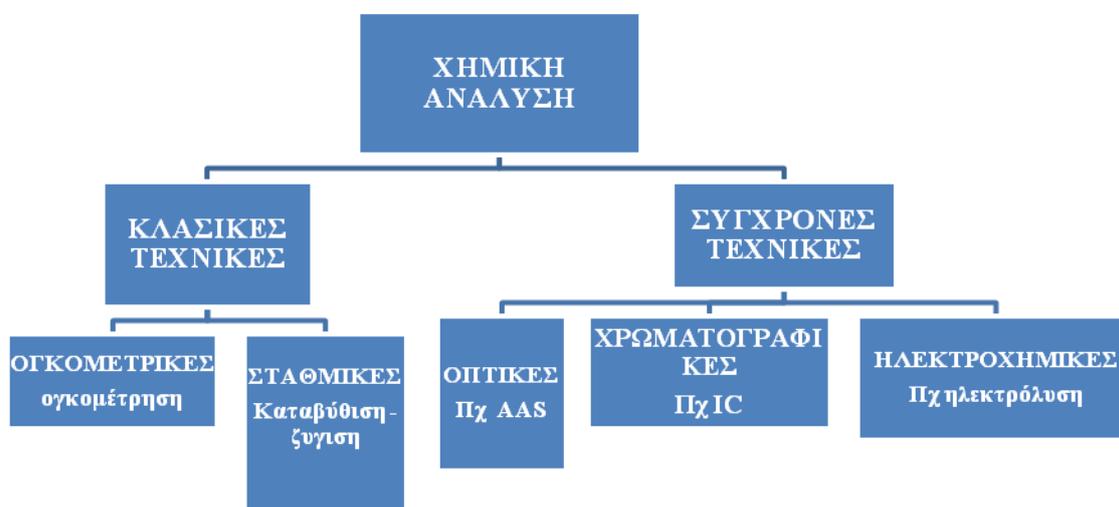
δ) Τον αυτοματισμό τους. Διακρίνονται σε συνεχείς ή ασυνεχείς ανάλογα με την ανθρώπινη παρέμβαση κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Οι εξελίξεις της τεχνολογίας επιτρέπουν σήμερα τη χρήση αυτόματων αναλυτών, συνδυασμένων οργάνων και ρομποτικών συστημάτων περιορίζοντας τον χρόνο της ανάλυσης και την πιθανότητα ανθρώπινου λάθους.

ε) Τις εφαρμογές τους. Διακρίνονται διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τους συγκεκριμένους στόχους της έρευνας.

2.1.2 Ταξινόμηση μεθόδων ανάλυσης - Αναλυτικές τεχνικές

Η αξιοποίηση κάποιου φυσικού ή χημικού φαινομένου στη χημική ανάλυση, για παροχή ποιοτικών ή και ποσοτικών πληροφοριών σχετικά με την χημική σύσταση, ορίζεται ως αναλυτική τεχνική. Σε αντιπαράθεση, αναλυτική μέθοδος είναι η εφαρμογή μιας αναλυτικής τεχνικής για την επίλυση ενός αναλυτικού προβλήματος. Σημειώνεται ότι οι δύο όροι, παρά τη διαφορετική τους σημασία, χρησιμοποιούνται πολλές φορές αδιάκριτα στην ελληνική και ξένη βιβλιογραφία. [25]

Οι αναλυτικές τεχνικές ταξινομούνται ανάλογα με τον τρόπο μέτρησης μιας φυσικής ή φυσικοχημικής ιδιότητας του δείγματος, η οποία σχετίζεται με τη φύση, τη μάζα ή τη συγκέντρωση της προσδιοριζόμενης ουσίας όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 2.1: Ταξινόμηση αναλυτικών τεχνικών με βάση τη μετρούμενη ιδιότητα του δείγματος

Οι «κλασικές τεχνικές» υποδιαιρούνται σε σταθμικές και ογκομετρικές αναλυτικές τεχνικές. Στη σταθμική ανάλυση γίνεται μέτρηση της μάζας του ιζήματος που προκύπτει από τον αναλυτή με τη βοήθεια κατάλληλου αντιδραστηρίου καταβύθισης. Στην ογκομέτρηση, μετρείται ο όγκος του πρότυπου διαλύματος, που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του αναλυτή. Οι ενόργανες τεχνικές ανάλυσης χρησιμοποιούν συνήθως πολύπλοκες διατάξεις για την μέτρηση φυσικών μεγεθών, όπως την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, διαφορά δυναμικού (ηλεκτρόλυση) κλπ. Οι κλασικές και ενόργανες τεχνικές ανάλυσης δεν λειτουργούν ανταγωνιστικά αλλά αλληλοσυμπληρώνονται. [26]

Στις αναλύσεις δομής προσδιορίζεται ο τρόπος και η σειρά που συνδέονται τα άτομα ή οι χαρακτηριστικές ομάδες στο μόριο μιας ένωσης. Τέτοιου είδους αναλύσεις επιτυγχάνονται με χρήση ενόργανων τεχνικών όπως η φασματοφωτομετρία υπεριώδους (UV), η φασματομετρία μάζας (MS) και άλλες. [26]

2.1.3 Τεχνικές παρακολούθησης περιβάλλοντος

Οι μέθοδοι με τις οποίες πραγματοποιείται ο έλεγχος της ποιότητας του υδάτινου περιβάλλοντος βασίζονται στη χημική ανάλυση της σύστασης φυσικών υδάτων, σε τεχνικές τηλεπισκόπησης υδάτινων επιφανειών και στην επεξεργασία των οπτικών ιδιοτήτων τους.

Η ρύπανση των θαλάσσιων περιοχών και γενικότερα των υδάτινων σωμάτων μπορεί να εκτιμηθεί σύγχρονα με χρήση της τηλεπισκόπησης, την λήψη και επεξεργασία δηλαδή δορυφορικών εικόνων για την απόκτηση πληροφοριών σχετικά με τις ιδιότητες ενός φαινομένου, ενός αντικειμένου ή ενός υλικού μέσω μίας καταγραφικής συσκευής η οποία δεν βρίσκεται σε φυσική και άμεση επαφή με τα παρατηρούμενα αντικείμενα. Η καταγραφή της ακτινοβολίας και η αναγνώριση των αντικειμένων γίνεται βάση της εμπειρίας, της λογικής, της ειδικής επιστημονικής γνώσης και των κατάλληλων επίγειων ελέγχων. [27]

Τα πλεονεκτήματα αυτής της σύγχρονης μεθόδου, της τηλεπισκόπησης, εκτιμώνται στα:

- α) Επιτρέπει μεγάλη, έως και πλανητική χωρική κάλυψη.
- β) Επιτρέπει την μέτρηση και παρατήρηση σε περιοχές που δεν είναι προσβάσιμες για διάφορους λόγους (π.χ. υψηλές θερμοκρασίες, ραδιενέργεια).
- γ) Επιτρέπει τη μείωση του κόστους των μετρήσεων, μειώνει τον απαιτούμενο χρόνο για ανάλυση – παρατήρηση - μέτρηση.
- δ) Επιτρέπει το συνυπολογισμό ποικίλων παραμέτρων.

Με τις δορυφορικές εικόνες υψηλής ανάλυσης και ευκρίνειας μπορούν οι επιστήμονες να λάβουν πληροφορίες για τη θερμοκρασία των υδάτων, το βαθμό αλμυρότητας, τη συγκέντρωση του φυτοπλαγκτόν, διάφορες υδρολογικές μεταβλητές, διάφορες αλλαγές στην ακτογραμμή, μέτρηση του βάθους των υδάτων, την υγρασία των παράκτιων εδαφών και γενικότερα οποιεσδήποτε απειλές υπάρχουν κοντά στην ακτογραμμή. Οι πληροφορίες πρέπει να οργανωθούν και με τα συστήματα γεωγραφικών πληροφοριών (GIS) προκειμένου να προβλεφθούν επικίνδυνες επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, στα οικοσυστήματα καθώς και στην υποβάθμιση της τοπικής ανάπτυξης της περιοχής. [27]

Για την εκτίμηση της ανόργανης ρύπανσης σε θαλάσσιες περιοχές έχει προταθεί η χρήση του FLS-Lidar (σύστημα από την Laser Diagnostic Instrument, LDI). Τα πλεονεκτήματα αυτού αφορούν στη χρήση του σε ποικίλες πλατφόρμες αεροπλάνων και ελικοπτέρων, καθώς επίσης και στην ανίχνευση συγκεντρώσεων ακόμα και σε ίχνη (ppm). Για να αποφευχθεί η επίδραση ορισμένων στερεών επιφανειών και σωματιδίων στις παράκτιες περιοχές λόγω του μικρού βάθους, και η επίδραση της αυξημένης θολότητας και σκληρότητας του νερού στις ανοικτές θάλασσες, γίνεται εκτίμηση και χρήση του παράγοντα αναλογίας της έντασης φθορισμού κατά την φασματοσκοπία Raman, σε συνδυασμό με την μέτρηση του δείκτη της διαλυμένης οργανικής ουσίας (DOM) στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Η εκτίμηση της πετρελαιοκηλίδας μπορεί να γίνει αυτοματοποιημένα με χρήση του SAR (Synthetic Aperture Radar), καθώς και με παράλληλη χρήση κατάλληλου λογισμικού τεχνητής νοημοσύνης. Η αυτόματη αναγνώριση της ανόργανης ρύπανσης και των πετρελαιοκηλίδων γίνεται λόγω του μαύρου χρώματος και του χαρακτηριστικού σχήματος που λαμβάνει η κηλίδα. Η ανίχνευση της πετρελαϊκής ρύπανσης μπορεί επίσης να επιτευχθεί με χρήση του συστήματος τηλεπισκοπικής θερμικής απεικόνισης (Landsat Thematic Mapper [TM], thermal remote sensing), όπου μπορεί παράλληλα να πραγματοποιηθεί και αντίστοιχη απεικόνιση (χαρτογράφηση) των ρυπασμένων από υδρογονάνθρακες υδάτινων επιφανειών. Συγκεκριμένα, η ανίχνευση της πετρελαϊκής περιοχής προσδιορίζεται διότι έχει διαφορετική

εκπομπή και θερμοδυναμική συμπεριφορά σε σχέση με το νερό ή το έδαφος (εξαιτίας της παρουσίας των υδρογονανθράκων στο πετρέλαιο, οι οποίοι απορροφούν περισσότερη ακτινοβολία και θερμαίνονται περισσότερο). [27]

Οι τεχνικές ελέγχου της ποιότητας υδάτινου όγκου μέσω μετρήσεων των οπτικών ιδιοτήτων του στηρίζονται στη διαφορετική οπτική συμπεριφορά ορισμένων ρυπαντών έναντι αυτών του καθαρού νερού. Πρόκειται για μετρήσεις της σκέδασης, της απορρόφησης ή του φθορισμού μιας υδάτινης περιοχής μέσω οπτικών διατάξεων, φορητών και μη. [28]

Η φασματοσκοπία του laser επαγόμενου φθορισμού (LIF) έχει ενταχθεί τελευταία ως μία πολλά υποσχόμενη τεχνική στον τομέα της τηλεανίχνευσης των διαφόρων ρυπαντικών ουσιών στον αέρα, το νερό και το έδαφος. Η ανίχνευση των ρυπαντών με την μέθοδο LIF βασίζεται στην διαφορά των φασμάτων φθορισμού των ρυπαντών σε σχέση με τα αντίστοιχα φάσματα των μέσων που τους περιβάλλει.

2.1.4 Επιλογή μεθόδου ανάλυσης

Έχει ήδη αναφερθεί ότι η αναλυτική γεωχημεία εξυπηρετεί διάφορους στόχους των γεωεπιστημών και είναι δυνατό να επιλύει πληθώρα γεωλογικών προβλημάτων. Κατά συνέπεια υπάρχει μεγάλο πλήθος μεθόδων ανάλυσης από τις οποίες καλούμαστε να επιλέξουμε την πλέον δόκιμη στην επίλυση του συγκεκριμένου προβλήματος που εξετάζουμε κάθε φορά. Η επιλογή της αναλυτικής μεθόδου σε κάθε περίπτωση απαιτεί τη χρήση κριτηρίων που σχετίζονται με τα ακόλουθα θέματα [26]:

- (α) ποια στοιχεία ή χημικές ενώσεις πρέπει να προσδιοριστούν.
- (β) ποιες είναι οι αναμενόμενες συγκεντρώσεις αυτών και ποια όρια ανιχνευσιμότητας απαιτούνται για τον προσδιορισμό τους.
- (γ) ποια είναι τα συστατικά της μήτρας (υποστρώματος) και ποιες οι πιθανές παρεμβολές στον προσδιορισμό των εξεταζόμενων στοιχείων ή ενώσεων.
- (δ) ποια η απαιτούμενη ακρίβεια και επαναληψιμότητα των μετρήσεων καθώς και η μετέπειτα χρήση των αναλυτικών αποτελεσμάτων, δηλαδή ποιος είναι ο αποδεκτός βαθμός αβεβαιότητας των μετρήσεων.
- (ε) ποιοι είναι οι οικονομικοί, χρονικοί και νομικοί περιορισμοί της χημικής ανάλυσης.

2.1.5 Οι οπτικές μέθοδοι σε σύγκριση με τις φασματοσκοπικές

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι σχεδόν η ίδια σε όλες τις μεθόδους. Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (υπέυρη, ορατή ή υπεριώδης) προσκρούει σε ένα μόριο και σκεδάζεται. Οι διαφορές των μεθόδων εμφανίζονται στην γωνία σκέδασης, στην ενέργεια που έχει κατά τη διαδικασία σκέδασης, στην πόλωση του φωτός, στην χρονική διάρκεια του σήματος και τέλος στην απόδοση της κάθε μιας.

Στις οπτικές μεθόδους δεν έχει την σπουδαιότερη σημασία η ακριβής τιμή του μήκους κύματος που χρησιμοποιείται. Εντούτοις, αυτό δεν σημαίνει ότι δεν είναι απαραίτητη η μονοχρωματικότητα του φωτός. Η συμβολομετρία, η ολογραφία, η μέθοδος LDA (Laser Doppler Analysis) και πολλές άλλες απαιτούν συνεχές φως αλλά η επιλογή του μήκους κύματος μπορεί να γίνει αυθαίρετα. Αυτό ισχύει και για τη φασματοσκοπία Raman. [26]

Αντίθετα, οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χρησιμοποιούν πηγές φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος ή αναλύουν το εκπεμπόμενο σήμα με βάση τη φασματική σύνθεση του μορίου. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε ερευνητικές δραστηριότητες της μηχανικής των ρευστών. Οι οπτικές μέθοδοι έχουν μερικά εντυπωσιακά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνικές, όπως [26]:

- α) Είναι μη – παρεισφρητικές μέθοδοι, δεν έρχονται σε άμεση επαφή με το δείγμα.
- β) Μπορούν να εφαρμοστούν σε καταστάσεις απρόσιτες σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους, π.χ. σκληρά και εχθρικά περιβάλλοντα.
- γ) Ανιχνεύουν πολύ μικρές ποσότητες (ίχνη) ρύπων.
- δ) Οι μετρήσεις μπορούν να γίνουν επί τόπου στην περιοχή που γίνεται η δειγματοληψία.

Εκτός όμως από τα εντυπωσιακά πλεονεκτήματα, οι οπτικές μέθοδοι έχουν και μειονεκτήματα τα οποία είναι τα ακόλουθα [26]:

- α) Χρειάζονται πρόσβαση σε συγκεκριμένες λειτουργίες, η εφαρμογή των οποίων είναι σε αρκετές περιπτώσεις δύσκολη.
- β) Οι υψηλές εντάσεις των laser που χρησιμοποιούνται αλλοιώνουν το μέσο.
- γ) Οι ποσοτικές μετρήσεις έχουν μεγαλύτερη δυσκολία.

2.2 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΦΩΤΟΣ – ΥΛΗΣ

Γενικά, η ύλη μπορεί να επιδράσει στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με πολλούς τρόπους. Κατά κανόνα υπάρχουν τέσσερα φαινόμενα που μπορεί να εμπλακούν κατά τη διάδοση της ακτινοβολίας σε ένα μέσο. Τα φαινόμενα αυτά είναι: ανάκλαση, διάθλαση, απορρόφηση, σκέδαση.

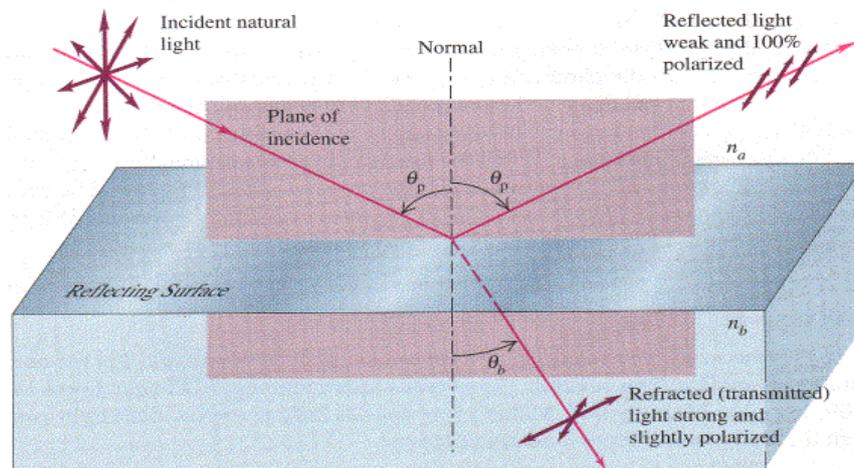
Η ανάκλαση και η διάθλαση σχετίζονται στενά μεταξύ τους με τους νόμους Fresnel. Τα τρία φαινόμενα που οδηγούν σε απώλειες της έντασης της ακτινοβολίας είναι η ανάκλαση, η απορρόφηση και η σκέδαση. Το ποιο φαινόμενο θα κυριαρχήσει εξαρτάται από τον τύπο του υλικού μέσου και από το προσπίπτον μήκος κύματος. Το μήκος κύματος δηλαδή, καθορίζει τους συντελεστές απορρόφησης και σκέδασης που θα οριστούν μετέπειτα καθώς επίσης και το δείκτη διάθλασης. Ο δείκτης διάθλασης καθορίζει τη συνολική ανακλαστικότητα του στόχου και παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από το μήκος κύματος, μόνο σε περιοχές υψηλής απορροφητικότητας.

2.2.1 Ανάκλαση - Διάθλαση

Όταν μια δέσμη φωτός προσπίπτει στην επιφάνεια του νερού, ένα μέρος της ανακλάται και ένα μέρος της διαδίδεται ως διαθλώμενη ακτίνα. Η ενεργός ταχύτητα του φωτός μειώνεται εξαιτίας της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με το μέσον. Αυτή η μείωση καθορίζεται από τον δείκτη διάθλασης του μέσου. Ο δείκτης διάθλασης ορίζεται ως το πηλίκο της ταχύτητας του φωτός στο κενό και της ταχύτητάς του στο μέσο όπου διαδίδεται. [29]

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{Σχέση 2.1})$$

Οι σχέσεις μεταξύ των γωνιών της ανακλώμενης και της διαθλώμενης ακτίνας προέρχονται από την αρχή του Fermat, σύμφωνα με την οποία το φως ακολουθεί την συντομότερη διαδρομή.



Εικόνα 2.1: Ανάκλαση – διάθλαση φωτός από διαχωριστική επιφάνεια

Σύμφωνα με τον νόμο της ανάκλασης ή τον νόμο του Snell, όταν μια ακτίνα φωτός προσπίπτει πάνω σε μια ανακλαστική επιφάνεια, η γωνία ανάκλασης θα είναι ίση με την γωνία πρόσπτωσης. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο δείκτης διάθλασης ορίζεται ως το πηλίκο της ταχύτητας του φωτός στο κενό προς την ταχύτητα της προσπίπτουσας δέσμης σε μέσο με αποτέλεσμα η μέτρησή του για διαφορετικά μέσα να είναι πολύ εύκολη.

Η ειδική ανακλαστικότητα μιας επιφάνειας είναι ένα μέτρο του ποσού της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Ορίζεται ως ο λόγος του ανακλώμενου προς το προσπίπτον πλάτος ηλεκτρικού πεδίου. Ανακλαστικότητα ονομάζεται ο λόγος των αντίστοιχων εντάσεων και άρα ισούται με το τετράγωνο της ειδικής ανακλαστικότητας. Η ειδική ανακλαστικότητα και η ανακλαστικότητα εξαρτώνται από τη γωνία πρόσπτωσης, την πόλωση της ακτινοβολίας και τους δείκτες διάθλασης των υλικών που ορίζουν την συνοριακή επιφάνεια. [29]

2.2.2 Απορρόφηση

Κατά τη διάρκεια της απορρόφησης, η ένταση ενός προσπίπτοντος ηλεκτρομαγνητικού κύματος εξασθενεί καθώς διαδίδεται σε ένα μέσο. Ως απορροφητικότητα ενός μέσου, ορίζεται ο λόγος της απορροφούμενης έντασης προς την προσπίπτουσα ένταση. Η απορρόφηση οφείλεται σε μια μερική μετατροπή της ενέργειας του φωτός σε θερμική κίνηση ή σε ταλαντώσεις των μορίων του απορροφητικού υλικού. Ένα πλήρως διαπερατό υλικό επιτρέπει τη διέλευση του φωτός χωρίς καθόλου απορρόφηση. Αυτό σημαίνει ότι η ολική ενέργεια ακτινοβολίας που εισέρχεται σε ένα τέτοιο μέσο είναι ίση με αυτήν που εξέρχεται από αυτό.

Μια ουσία λέγεται ότι παρουσιάζει γενική απορρόφηση αν μειώνεται η ένταση όλων των μηκών κύματος του θεωρούμενου φάσματος κατά ένα παρόμοιο ποσό. Η επιλεκτική απορρόφηση από την άλλη, είναι η απορρόφηση ορισμένων μόνο μηκών κύματος. Η ύπαρξη των χρωμάτων πηγάζει από την επιλεκτική απορρόφηση. [30]

Η ικανότητα ενός μέσου να απορροφά την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία εξαρτάται κυρίως από τις εξής παραμέτρους:

-
- α) την ηλεκτρονιακή σύνθεση των ατόμων και μορίων του,
β) το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,
γ) το πάχος του απορροφητικού υλικού,
δ) τις εσωτερικές παραμέτρους, όπως η θερμοκρασία και η συγκέντρωση των απορροφούντων παραγόντων.

Όταν μια φωτεινή δέσμη με αρχική ένταση I_0 διαδίδεται μέσα στο νερό η έντασή της I ελαττώνεται εκθετικά με την αύξηση της απόστασης x :

$$I = I_0 \cdot e^{-c \cdot x} \quad (\text{Σχέση 2.2})$$

όπου c είναι ο συντελεστής εξασθένησης. Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως νόμος Beer – Lambert.

Ο συντελεστής c αντιπροσωπεύει οποιοδήποτε παράγοντα συντελεί στην εξασθένηση της φωτεινής δέσμης και αναλύεται παρακάτω. Μια φωτεινή δέσμη στην ουσία είναι δέσμη φωτονίων. Κάποια φωτόνια απορροφώνται από τα μόρια του νερού και αυξάνουν τη θερμοκρασία ή απορροφώνται από το φυτοπλανκτόν για τη φωτοσύνθεση. Κάποια άλλα φωτόνια της ίδιας δέσμης μεταβάλλουν τη διεύθυνσή τους σαν αποτέλεσμα της παρεμβολής των μορίων του νερού και των σωματιδίων που είναι σε αιώρηση. Το φαινόμενο αυτό στην οπτική ονομάζεται σκέδαση του φωτός και το αποτέλεσμά του είναι να εξασθενεί τη φωτεινή δέσμη γιατί τα φωτόνια που άλλαξαν διεύθυνση έχουν ξεφύγει από την υπόλοιπη ομάδα φωτονίων που συνεχίζει την πορεία της. Έτσι βλέπουμε ότι η συνολική εξασθένηση της φωτεινής δέσμης είναι αποτέλεσμα τόσο της απορρόφησης όσο και της σκέδασης. Ο συντελεστής εξασθένησης c είναι το άθροισμα των συντελεστών απορρόφησης μ_a και σκέδασης μ_s [31]:

$$c = \mu_a + \mu_s \quad (\text{Σχέση 2.3})$$

Ο συντελεστής απορρόφησης μ_a είναι το άθροισμα τριών επιμέρους συντελεστών ως εξής:

$$\mu_a = \alpha_w + \alpha_p + \alpha_y \quad (\text{Σχέση 2.4})$$

όπου:

α_w : συντελεστής απορρόφησης των μορίων του νερού

α_p : συντελεστής απορρόφησης των αιωρούμενων ιζημάτων

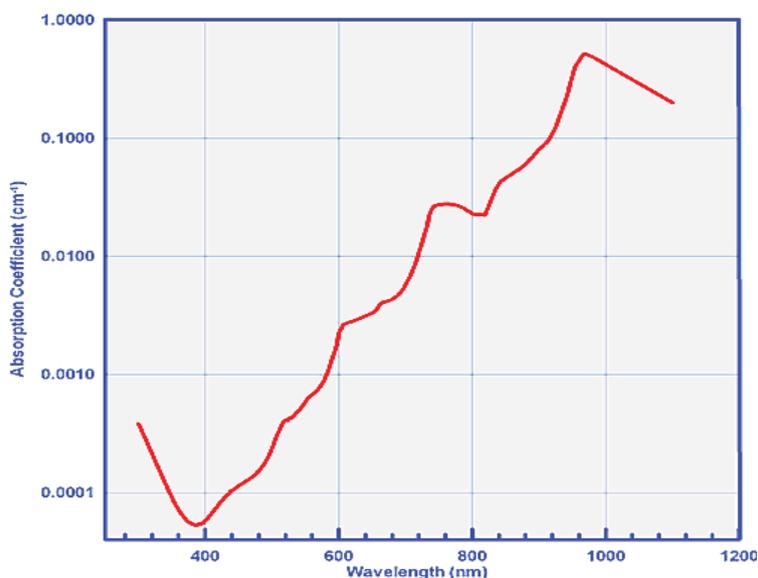
α_y : συντελεστής απορρόφησης των διαλυμένων κίτρινων ουσιών (yellow substance). Οι ουσίες αυτές είναι οργανικής προέλευσης και προέρχονται από την αποσύνθεση του φυτοπλαγκτόν ή μεταφέρονται από τα ποτάμια.

Ο προσδιορισμός της σταθεράς απορρόφησης του καθαρού νερού είναι αρκετά περίπλοκος για διάφορους λόγους. Αρχικά γιατί το νερό απορροφά ελάχιστα στο κοντινό υπέρυθρο οπότε χρειάζονται εξαιρετικά ευαίσθητα όργανα για την μέτρησή της. Ο σημαντικότερος όμως λόγος είναι γιατί η σκέδαση δεν είναι ποτέ αμελητέα, οπότε ο σωστός προσδιορισμός της σταθεράς πρέπει να γίνει λαμβάνοντας υπόψιν την αλλοίωση των αποτελεσμάτων από τα φαινόμενα σκέδασης. [30]

Ο συντελεστής απορρόφησης δείχνει την πιθανότητα ανά μονάδα απόστασης να συμβεί διαδικασία απορρόφησης. Σε πολλές χημικές διεργασίες όπου χρησιμοποιούνται ομογενή και μη σκεδάσιμα δείγματα, ο συντελεστής απορρόφησης υπολογίζεται από τον νόμο Beer –

Lambert. Σε μερικά μέσα, όπως για παράδειγμα σε βιολογικούς ιστούς, ο νόμος αυτός δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθώς είναι άγνωστο το μήκος διαδρομής του φωτός.

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης του καθαρού νερού σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.



Εικόνα 2.2: Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης του καθαρού νερού [31]

2.2.3 Σκέδαση

Η σκέδαση, είναι εν γένει μια φυσική διεργασία όπου κάποια μορφή ακτινοβολίας, όπως το φως ή κινούμενα σωματίδια, αναγκάζονται να αποκλίνουν από την ευθύγραμμη τροχιά, λόγω ανομοιογενειών του μέσου στο οποίο διαδίδονται. Τα είδη των ανομοιογενειών που μπορούν να προκαλέσουν σκέδαση, γνωστά ως σκεδαστές ή κέντρα σκέδασης, είναι πολυάριθμα για να αναφερθούν και να κατηγοριοποιηθούν, αλλά ένα μικρό δείγμα περιλαμβάνει σωματίδια, σταγονίδια, μεταβολές της πυκνότητας σε υγρά, ατέλειες σε στερεά με κρυσταλλική δομή και κύτταρα σε ιστούς. Η επίδραση τέτοιων δομών στον οπτικό δρόμο κύματος ή σωματιδίου, μπορεί να περιγραφεί από την θεωρία της σκέδασης. [30]

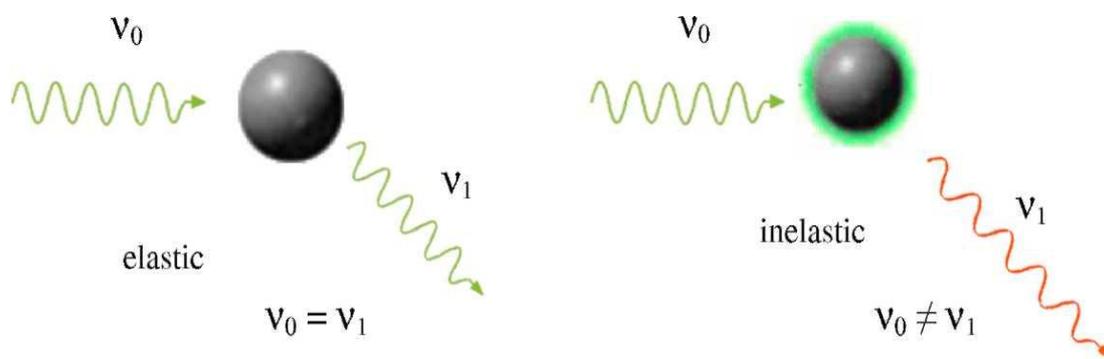
Ανάλογα με το είδος της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τους σκεδαστές, η σκέδαση κατηγοριοποιείται σε ελαστική και ανελαστική. Η ελαστική σκέδαση περιλαμβάνει την μηδενική (ή πολύ μικρή) ανταλλαγή ενέργειας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας με τον σκεδαστή. Η ανελαστική σκέδαση αντίθετα, περιλαμβάνει τη μεταβολή της ενέργειας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Αυτοί οι όροι προέρχονται από την κινητική θεωρία κρούσης στερεών σωμάτων, που συχνά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μοντελοποίηση της σκέδασης. [30]

Τύποι διαδικασιών σκέδασης	
Διαδικασίες ελαστικής σκέδασης	Διαδικασίες ανελαστικής σκέδασης
Σκέδαση Mie	Σκέδαση Raman
Σκέδαση Rayleigh	Σκέδαση Anti-Stokes Raman
	Laser induced fluorescence (LIF)

Μια διαδικασία ελαστικής σκέδασης αναφέρεται στην αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη χωρίς να γίνεται συνεχής ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, αμέσως μετά την αλληλεπίδραση, η ύλη και το φως να βρίσκονται στο ίδιο ενεργειακό επίπεδο με το αρχικό. Αυτό δεν σημαίνει ότι δεν μπορεί να γίνει αλλαγή της κατεύθυνσης, αλλά σύμφωνα με τον νόμο του Planck απαγορεύεται η αλλαγή συχνότητας.

Από την άλλη μεριά, μια διαδικασία ανελαστικής σκέδασης, συνδέεται απόλυτα με την συνεχή ανταλλαγή ενέργειας. Η ενέργεια της ύλης μετά την αλληλεπίδραση είναι πάντοτε υψηλότερη ή χαμηλότερη από την αρχική. Όμως, εξαιτίας της αρχής διατήρησης της ενέργειας, η ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας αλλάζει επίσης, με αποτέλεσμα να γίνεται και ταυτόχρονη αλλαγή της συχνότητας.

Οι δύο διαδικασίες σκέδασης φαίνονται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα:



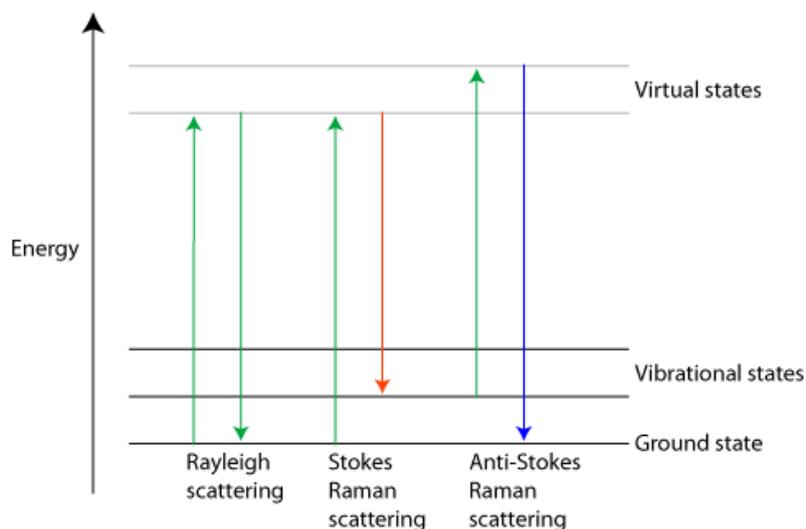
Εικόνα 2.3: Ελαστική και ανελαστική σκέδαση

Οι σκεδάσεις Rayleigh και Mie είναι δύο τύποι ελαστικής σκέδασης. Η σκέδαση Rayleigh συμβαίνει όταν το μέγεθος των σκεδαστών (μόρια και πολύ μικρά σωματίδια) είναι πολύ μικρότερο από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (μεγαλύτερο από το ένα δέκατο). Στην αντίθετη περίπτωση υπερισχύει η σκέδαση Mie. Στη σκέδαση αυτή η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος, ανάλογα περίπου του λ^{-2} , ενώ στη σκέδαση Rayleigh είναι ανάλογη του λ^{-4} . [30], [31]

Ένα μόριο διαμορφώνεται από τη σύνδεση δύο ή περισσότερων ατόμων κατά τέτοιο τρόπο ώστε η συνολική ενέργεια να είναι μικρότερη από το άθροισμα των ενεργειών κάθε συστατικού χωριστά. Η περιγραφή της μοριακής δομής είναι αρκετά πιο περίπλοκη από αυτή των μεμονωμένων ατόμων καθώς εκτός από τα ενεργειακά επίπεδα που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ηλεκτρονικές καταστάσεις, υπάρχουν επίσης και διαφορετικές καταστάσεις που αντιστοιχούν σε δονητικές και περιστροφικές.

Η ανελαστική σκέδαση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία αλληλεπιδρά με τα δονητικά και περιστροφικά επίπεδα προκαλώντας μετάβαση μεταξύ των δύο αυτών επιπέδων και αλλαγή του μήκους κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Εκπρόσωπος της ανελαστικής σκέδασης είναι η σκέδαση Raman. Αν η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας δεν συμπίπτει με την ενεργειακή διαφορά των δύο επιπέδων, τότε έχουμε σκέδαση Rayleigh και Raman. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.4, ανάλογα με τις αρχικές και τελικές καταστάσεις, η ενέργεια του φωτονίου ή θα διατηρείται (σκέδαση Rayleigh), ή θα αυξάνεται (Raman Anti - Stokes) ή θα μειώνεται (Raman Stokes). Η αναπαράσταση της

επιτρεπόμενης εσωτερικής ενέργειας των μοριακών δομών των διατομικών μορίων φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί [30], [31]:



Εικόνα 2.4: Τύποι σκέδασης

Για έναν μοναδικό σκεδαστή, η διατομή σκέδασης σ_s η οποία καθορίζει την ικανότητα σκέδασης, σχετίζεται με τη γεωμετρική επιφάνεια διατομής της δ_s διαμέσου της απόδοσης σκέδασης A_s , ως εξής:

$$\sigma_s = \delta_s \cdot A_s \quad (\text{Σχέση 2.5})$$

Έτσι, ο συντελεστής σκέδασης είναι:

$$\mu_s = \sigma_s \cdot \rho_s \quad (\text{Σχέση 2.6})$$

$$\mu_s (\text{cm}^{-1}) = \rho_s (\text{cm}^{-3}) \cdot \sigma_s (\text{cm}^2) \quad (\text{Σχέση 2.7})$$

όπου ρ_s είναι ο όγκος των σκεδαζόμενων σωματιδίων.

Ο συντελεστής σκέδασης των μορίων του νερού μ_s είναι το άθροισμα δύο επιμέρους συντελεστών:

$$\mu_s = \mu_w + \mu_p \quad (\text{Σχέση 2.8})$$

όπου:

μ_w : ο συντελεστής σκέδασης των μορίων του νερού.

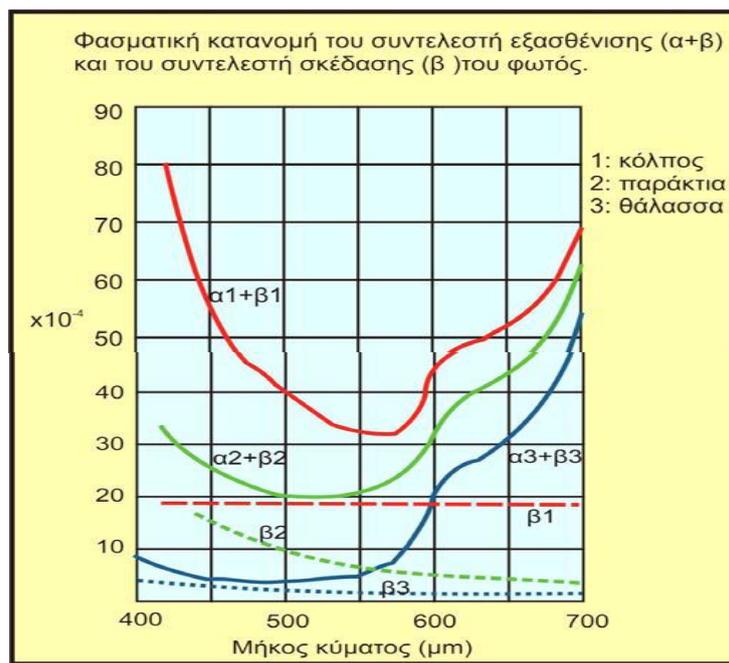
μ_p : ο συντελεστής σκέδασης των αιωρουμένων ιζημάτων.

Ο συντελεστής σκέδασης των μορίων του νερού μ_w είναι πολύ μικρός σε σχέση με το συντελεστή των αιωρουμένων σωματιδίων μ_p [31]. Παρατηρούμε επίσης ότι οι διαλυμένες οργανικές ουσίες που έχουν κίτρινο χρώμα δεν συμβάλλουν στη σκέδαση αλλά μόνο στην απορρόφηση του φωτός.

Οι συντελεστές εξασθένησης και σκέδασης έχουν διαφορετικές τιμές σε διαφορετικά μήκη κύματος του φωτός, έχουν δηλαδή φασματική εξάρτηση. Η φασματική κατανομή τους στο

ορατό φάσμα, για διάφορους τύπους υδάτων (καθαρά ωκεάνια, παράκτια και κόλπων όπου εκβάλλουν ποτάμια), φαίνεται στην εικόνα 2.5. Παρατηρούμε ότι τα καθαρά νερά στο μπλε και στο πράσινο χρώμα έχουν μικρή τιμή του συντελεστή εξασθένησης, ενώ από το πορτοκαλί προς το κόκκινο και το υπέρυθρο γίνεται μια πολύ μεγάλη αύξηση. Αυτό σημαίνει ότι το κόκκινο και περισσότερο το υπέρυθρο απορροφώνται στα πρώτα μέτρα της διάδοσής τους μέσα στο νερό. Αντίθετα ο συντελεστής σκέδασης, ο οποίος εδώ συμβολίζεται με β , παρά του ότι είναι μικρός συγκριτικά με την εξασθένηση, παρουσιάζει επιλεκτική αύξηση προς το μπλε. [31]

Ο συντελεστής σκέδασης του καθαρού νερού έχει βρεθεί ότι είναι μικρότερος από $0,003 \text{ cm}^{-1}$ οπότε η επιρροή του είναι αρκετά μικρή σε σχέση με την απορρόφηση.



Εικόνα 2.5: Φασματική κατανομή του συντελεστή εξασθένησης και του συντελεστή σκέδασης του φωτός [31]

2.2.3.1 Σκέδαση Mie

Η σκέδαση Mie δεν εξαρτάται σημαντικά από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση της λευκής λάμψης γύρω από τον ήλιο όταν υπάρχει μεγάλη παρουσία μοριακού υλικού στον αέρα καθώς και για το λευκό φως του νέφους και της ομίχλης.

Η σκέδαση Mie είναι ίσως η τεχνική που χρησιμοποιείται συχνότερα για την απεικόνιση των αερίων επειδή είναι σχετικά απλή στην εφαρμογή της. Το βασικό της μειονέκτημα είναι ότι μετρά και τον θόρυβο που προέρχεται από την γύρω ύλη. [32]

Η θεωρία της σκέδασης Mie, η οποία καλείται και Lorentz – Mie, αναπτύχθηκε το 1908 και το όνομά της προέρχεται από τον γερμανό φυσικό Gustav Mie (1868 - 1957) και από τον δανό Ludvig Lorenz (1829 - 1891), οι οποίοι ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλον ανέπτυξαν τη θεωρία της σκέδασης ηλεκτρομαγνητικού κύματος από μια διηλεκτρική σφαίρα [32]. Η

θεωρία της σκέδασης Mie παρέχει σημαντικές πληροφορίες, στη βάση της ηλεκτρομαγνητικής θεωρίας, για τη σκέδαση του φωτός από μια ισοτροπική σφαίρα, η οποία ενσωματώνεται σε ένα ομογενές μέσο. Σύμφωνα με την θεωρία, οι ιδιότητες σκέδασης των μη απορροφώντων ομογενών σωματιδίων περιγράφεται από δύο παραμέτρους: το μέγεθος του διαθλαστικού μέσου και το μέγεθος της επιφάνειάς του.

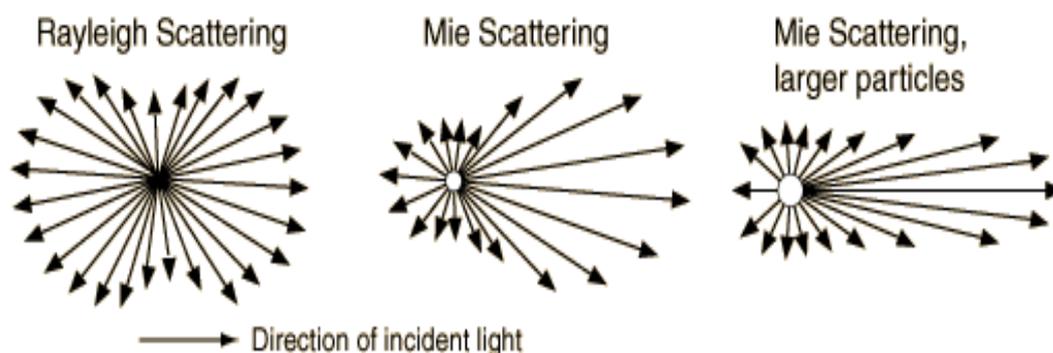
Γενικά, όταν η διάμετρος των σωματιδίων είναι όμοια με το μήκος κύματος, το φως αλληλεπιδρά με τα σωματίδια σε μια περιοχή που είναι μεγαλύτερη από τη γεωμετρική διατομή του σωματιδίου. [32]

2.2.3.2 Σκέδαση Rayleigh

Η σκέδαση Rayleigh θεωρείται ελαστική σκέδαση αφού οι ενέργειες των σκεδαζόμενων φωτονίων δεν αλλάζουν. Αναφέρεται στη σκέδαση του φωτός από τα μόρια του αέρα και μπορεί να επεκταθεί στη σκέδαση από τα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από το 1/10 του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Η σκέδαση Rayleigh έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε πολλές μελέτες. Είναι χρήσιμη στη μέτρηση των μειγμάτων των καυσίμων καθώς και στη μέτρηση των μη αντιδρώντων στοιχείων στα καύσιμα των αεροπλάνων. Απαιτεί το ρευστό να έχει πολύ μεγαλύτερη διατομή σκέδασης από το υγρό από το οποίο περιβάλλεται. Το κυριότερο πλεονέκτημα της σκέδασης Rayleigh είναι ότι δεν υπάρχει πιθανότητα ο ανιχνευτής να καθυστερήσει τη ροή. Υπάρχουν όμως και μερικά μειονεκτήματα στη χρήση της σκέδασης αυτής. Πρώτα από όλα, το περιβάλλον όπου γίνονται τα πειράματα πρέπει να είναι απόλυτα καθαρό, επειδή το σήμα της σκέδασης Mie από τη σκόνη ή από άλλα σωματίδια του περιβάλλοντος όπου γίνονται οι μετρήσεις είναι ισχυρότερο σε σχέση με το σήμα που προέρχεται από τα μόρια του υγρού. [32]

Υπάρχουν μερικές σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις σκεδάσεις Mie και Rayleigh. Η σκέδαση από μόρια ή πολύ μικρά σωματίδια (μέγεθος μικρότερο από το 1/10 του μήκους κύματος) είναι κυρίως σκέδαση Rayleigh, ενώ για σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από το μήκος κύματος κυριαρχεί η σκέδαση Mie.

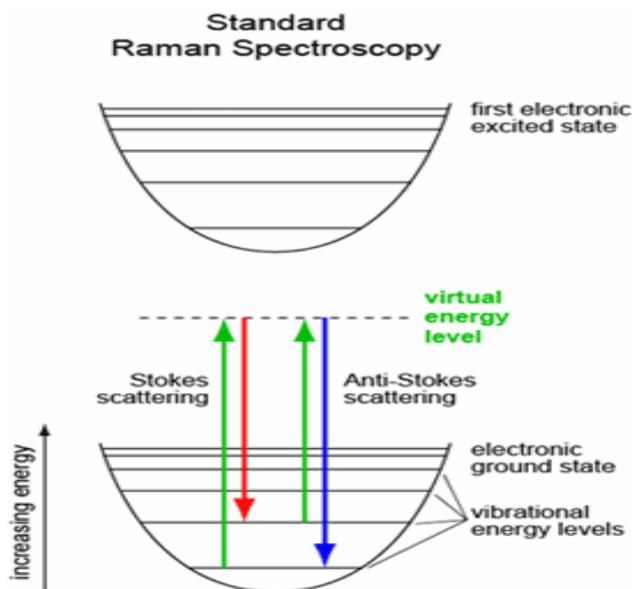


Εικόνα 2.6: Οι σκεδάσεις Mie και Rayleigh

2.2.3.3 Σκέδαση Raman

Η σκέδαση κατά την οποία τα φωτόνια που σκεδάζονται έχουν είτε μεγαλύτερη είτε μικρότερη ενέργεια ονομάζεται σκέδαση Raman. Συνήθως, αυτό το είδος σκέδασης περιλαμβάνει τη διέγερση των μορίων, τα οποία δίνουν χαμηλότερη ενέργεια σκέδασης ή σκέδαση από μια διεγερμένη παλμική κατάσταση, η οποία προσθέτει την ενέργεια στο αρχικό φωτόνιο.

Η σκέδαση Raman είναι μια ανελαστική διαδικασία σκέδασης φωτός από μόρια. Αυτή η ανελαστική διαδικασία οδηγεί στη μετατόπιση του μήκους κύματος του σκεδαζόμενου φωτός με μια συγκεκριμένη συχνότητα η οποία εξαρτάται από το είδος των μορίων που σκεδάζονται. Η ακτινοβολία που μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος είναι γνωστή ως Stokes, ενώ η αντίθετη είναι γνωστή ως Anti - Stokes. Η σκέδαση Raman δεν απαιτεί τη χρήση laser συγκεκριμένου μήκους κύματος. Μία έντονη μονοχρωματική πηγή φωτός (laser) μπορεί να παρέχει σκεδαζόμενο φως που περιλαμβάνει μία ή περισσότερες καταστάσεις, οι οποίες αντισταθμίζονται από τις παλμικές και περιστροφικές ενεργειακές διαφορές. Αυτή η ιδιότητα είναι ενδεχομένως πολύ χρήσιμη για την τηλεπισκόπηση, αφού οι συχνότητες περιέχουν πληροφορίες σχετικά με το μέσο σκέδασης. Αρκετά σύγχρονα προγράμματα έχουν χρησιμοποιήσει τη σκέδαση Raman ως εργαλείο για τον προσδιορισμό των ορυκτών στον Άρη. [33]



Εικόνα 2.7: Η φασματοσκοπία Raman [33]

Το βασικότερο μειονέκτημα της σκέδασης Raman είναι το εξαιρετικά ασθενές σήμα, το οποίο έχει υπολογιστεί ότι είναι περίπου 1.000 φορές ασθενέστερο από αυτό που παράγεται από τη σκέδαση Rayleigh. Παρόλο που υπάρχουν μερικές εφαρμογές στην παλμική φασματοσκοπία των μορίων, η χρήση των άμεσων υπέρυθρων πηγών είναι πιο εύκολη. Η φασματοσκοπία Raman έχει βρει πολλές εφαρμογές στην τηλεπισκόπηση των ρυπαντών. [33]

2.3 ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΓΡΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Μία αρχική μονοχρωματική δέσμη ($\Phi_i(\lambda)$) προσπίπτει στο υγρό δείγμα και ένα μέρος της απορροφάται ($\Phi_a(\lambda)$) από τον όγκο του νερού. Ένα άλλο τμήμα της ($\Phi_s(\psi, \lambda)$) σκεδάζεται σχηματίζοντας γωνία ψ , ενώ η εναπομείνουσα δέσμη διαχέεται χωρίς αλλαγή στην κατεύθυνσή της.

Η διάδοση του φωτός μέσω ενός υγρού δείγματος προσδιορίζεται από φυσικές ιδιότητες όπως το μέγεθος των μορίων, η μορφή τους, η συγκέντρωση των στοιχείων και η σύστασή τους καθώς και από χημικές ιδιότητες. Υπάρχει τεράστια διαφοροποίηση αυτών των ιδιοτήτων στο περιβάλλον, η οποία προέρχεται από τα άπειρα μοναδικά χαρακτηριστικά των φυσικών υδάτων.

Οι βασικές οπτικές παράμετροι για τη μελέτη της διάδοσης φωτεινής ακτινοβολίας είναι: ο συντελεστής απορρόφησης μ_a , ο συντελεστής σκέδασης μ_s και ο βαθμός ανισοτροπίας g .

Ο συντελεστής απορρόφησης μ_a έχει διαστάσεις αντιστρόφου μήκους και η αντίστροφη ποσότητα $1/\mu_a$ εκφράζει τη μέση ελεύθερη διαδρομή μέχρι να συμβεί απορρόφηση. Ο συντελεστής σκέδασης μ_s έχει επίσης διαστάσεις αντιστρόφου μήκους ενώ το $1/\mu_s$ δηλώνει τη μέση ελεύθερη διαδρομή που διανύει το φωτόνιο μέχρι να σκεδαστεί. Το άθροισμα των δύο αυτών συντελεστών δίνει τον ολικό συντελεστή εξασθένησης, c . Ο λόγος του συντελεστή σκέδασης προς τον ολικό συντελεστή εξασθένησης προσδιορίζει μια αδιάστατη ποσότητα a , που ονομάζεται albedo. Οι τιμές που μπορεί να πάρει κυμαίνονται μεταξύ 0 και 1, η τιμή 0 υποδηλώνει έλλειψη σκέδασης ενώ η τιμή 1 έλλειψη απορρόφησης. [29]

Για την περιγραφή των γεγονότων σκέδασης χρησιμοποιείται και η συνάρτηση φάσης $p(s, s')$, όπου s, s' μοναδιαία διανύσματα διεύθυνσης. Η συνάρτηση αυτή εκφράζει το ποσοστό του φωτός, το οποίο, εφόσον συμβεί σκέδαση, θα σκεδαστεί από την αρχική διεύθυνση s , στη διεύθυνση s' .

Συνήθως και για λόγους απλότητας η συνάρτηση φάσης εκφράζεται ως συνάρτηση μόνο της γωνίας μεταξύ των δύο διευθύνσεων s, s' . Η απλούστερη έκφραση για τη συνάρτηση φάσης αντιστοιχεί στην περίπτωση της ισότροπης σκέδασης, όπου η $p(s, s')$ είναι σταθερή και ισούται σύμφωνα με την παραπάνω σχέση κανονικοποίησης με $1/4\pi$. Συνήθως η μορφή της συνάρτησης φάσης δεν είναι γνωστή και μια άλλη παράμετρος, το μέσο συνημίτονο της συνάρτησης φάσης ή βαθμός ανισοτροπίας g , χρησιμοποιείται. [29]

$$g = \int_{4\pi} p(s, s')(s \cdot s') d\omega = 1 \quad (\text{Σχέση 2.9})$$

Ο βαθμός ανισοτροπίας g υποδηλώνει την ασυμμετρία στην περίπτωση σκέδασης και μερικές χαρακτηριστικές τιμές που μπορεί να λάβει είναι: 1 για εμπρόσθια σκέδαση, κατά την αρχική διεύθυνση, 0 για ισότροπη σκέδαση και -1 για οπισθοσκέδαση. Από το συνδυασμό του συντελεστή σκέδασης μ_s και του βαθμού ανισοτροπίας g προκύπτει μια άλλη οπτική παράμετρος για την περιγραφή της σκέδασης που καλείται ενεργός συντελεστής σκέδασης:

$$\mu_s' = \mu_s (1 - g) \quad (\text{Σχέση 2.10})$$

Έχει διαστάσεις αντιστρόφου μήκους και η αντίστροφη ποσότητα $1/\mu_s'$ εκφράζει τη μέση ελεύθερη διαδρομή, έως η τροχιά του φωτονίου γίνει τυχαία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η φασματοσκοπία ασχολείται με το χαρακτηρισμό και τις εφαρμογές της μετάβασης μεταξύ δύο κβαντισμένων καταστάσεων ενός ατόμου, ενός μορίου ή ενός συμπλέγματος. Οι πολλοί τύποι φασματοσκοπικών μεταβάσεων και μεθόδων περιγράφονται στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 3.1). Οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις δεν διεγείρονται αποδοτικά σε μια διαδικασία Raman. Μια ταλαντωτική διέγερση γενικά αποδιεγείρεται μέσω μη ακτινοβολητικών διαδικασιών και δεν εμφανίζει φθορισμό (εξαιρέσεις αφορούν τα μικρά μόρια). Ένα φάσμα είναι μια γραφική παράσταση της έντασης εξόδου του φωτός που εξέρχεται από ένα μέσο, συναρτήσει της συχνότητάς του (ή του μήκους κύματος). Για την απορρόφηση, χρησιμοποιείται μια ευρέως φάσματος φωτεινή πηγή, και η διάδοση της ακτινοβολίας της αποκτάται ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Για μια διαδικασία εκπομπής ή μια διαδικασία Raman, το μέσο διεγείρεται με ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος που ονομάζεται μήκος κύματος διέγερσης και η εκπεμπόμενη ή σκεδαζόμενη ένταση ακτινοβολίας καταγράφεται ως συνάρτηση του μήκους κύματος.

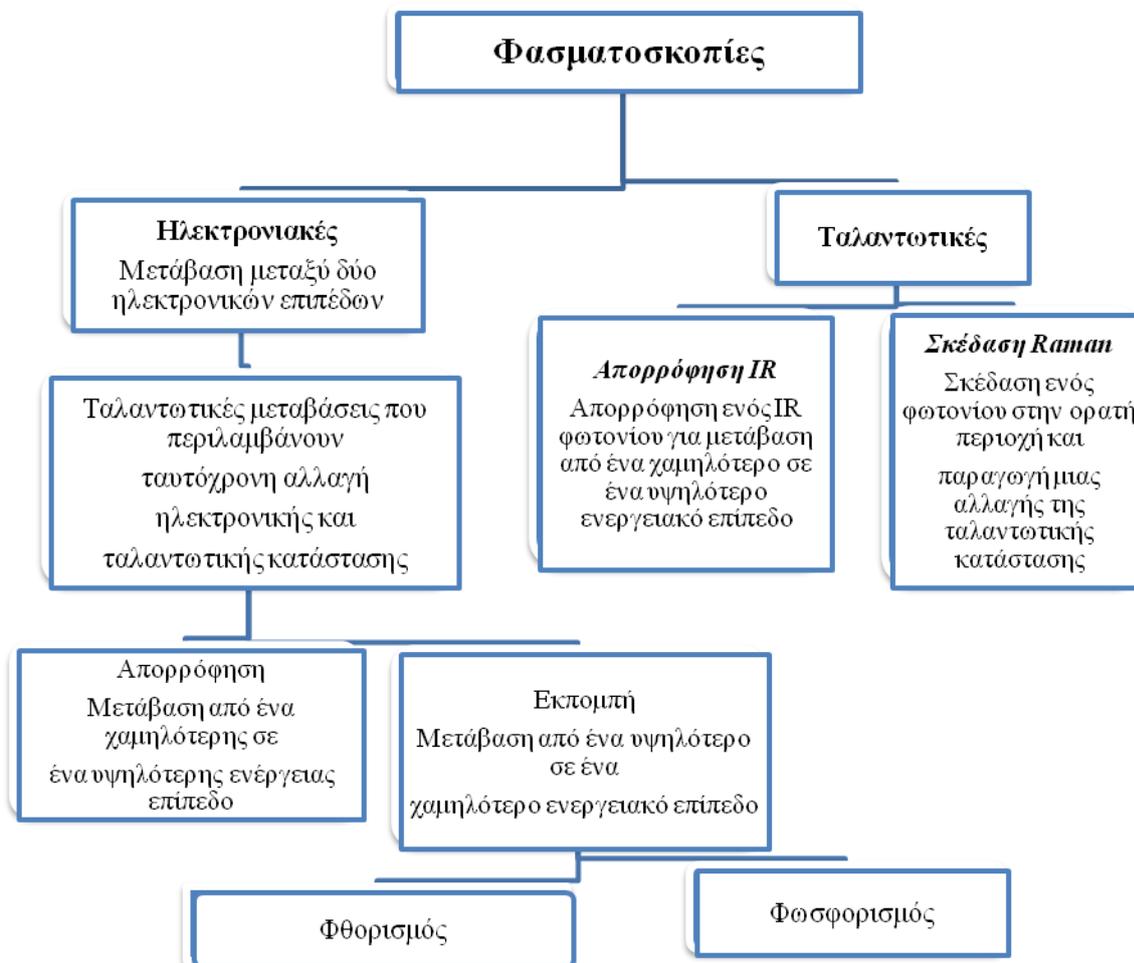
Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι είναι τεχνικές που μας επιτρέπουν να μετρήσουμε με ακρίβεια την ποσότητα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απορροφάται ή εκπέμπεται από τις περιοχές συχνοτήτων (ή μήκη κύματος) και τα φάσματα μας παρέχουν χρήσιμο πληροφοριακό υλικό για την πιστοποίηση της δομής τους. [34]

3.1 ΤΥΠΟΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

Υπάρχουν διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές για κάθε περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ωστόσο οι βασικές αρχές παραμένουν οι ίδιες. Μία πηγή φωτός εκπέμπει ακτινοβολία ορισμένης περιοχής συχνοτήτων που μεταβάλλεται ομαλά με τη βοήθεια μονοχρωματικών πρισμάτων και η ακτινοβολία περνάει μέσα από το δείγμα της ουσίας (αέριο, υγρό, διάλυμα, στερεό παρασκεύασμα) που ως υποθέσουμε, έχει δύο επιτρεπόμενες (κβαντωμένες) τιμές ενέργειας ή ενεργειακές στάθμες, E_1 και E_2 . Στη συχνότητα $\nu = (E_2 - E_1)/h$, η ουσία που μελετάμε απορροφά ένα μέρος της ενέργειας της ακτινοβολίας, που ανιχνεύεται με έναν ευαίσθητο φωτοανιχνευτή και μετατρέπεται σε ασθενές ηλεκτρικό ρεύμα. Το ρεύμα αυτό ενισχύεται και καταγράφεται, αφού μετατραπεί σε μηχανική κίνηση, με τη γραφίδα του καταγραφέα σε βαθμολογημένο φασματοσκοπικό χαρτί (ή προβάλλεται στην οθόνη ενός φωσφορίζοντος πλαισίου). [34], [35]

Η όλη διαδικασία έχει πρακτικά προβλήματα και περιορισμούς, τόσο στην ευαισθησία όσο και στην ακριβή καταγραφή του σήματος. Από άποψη λειτουργίας, τα φασματόμετρα χωρίζονται σε φασματόμετρα απορρόφησης (υπέρυθρη, ορατή και υπεριώδη φασματοσκοπία) και φασματόμετρα εκπομπής (όπου η προσπίπτουσα ακτινοβολία προκαλεί διέγερση της ενεργειακής στάθμης και το δείγμα της ουσίας εκπέμπει ακτινοβολία ξαναγυρνώντας στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση).

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες φασματοσκοπίας: απορρόφησης, εκπομπής και σκέδασης. Ανάλογα με την ακτινοβολία παρατήρησης και τον τρόπο μέτρησης, υπάρχουν οι εξής μέθοδοι φασματοσκοπίας: α) φασματοσκοπία φθορισμού, ακτίνων Χ, φλογοφωτομετρίας (ατομικής εκπομπής, ατομικής απορρόφησης), υπέρυθη φασματοσκοπία, πυρηνική μαγνητική φασματοσκοπία συντονισμού και άλλες. [36]



Σχήμα 3.1: Οι διάφοροι τύποι φασματοσκοπίας

3.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΟΡΑΤΟΥ

Οι απορροφήσεις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή υπεριώδους (Ultra Violet, UV) και ορατού (Visible, VIS) τμήματος του φάσματος είναι αποτέλεσμα των ενεργειακών μεταβολών στην ηλεκτρονιακή δομή των μορίων. Σε αυτό το είδος φασματοσκοπίας τα εξωτερικά ηλεκτρόνια είναι εκείνα, που με την ανύψωση ή πτώση από τη μια τροχιά σε μια άλλη, προκαλούν απορρόφηση ενέργειας σε διακεκριμένες, κβαντωμένες ποσότητες. Οι αλλαγές της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας του μορίου μιας χημικής ένωσης προκαλούν μεταβολές της διπολικής ροπής του, και ακριβώς αυτή η μεταβολή είναι υπεύθυνη για την αλληλεπίδραση του χημικού μορίου και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η περιοχή υπεριώδους είναι μεταξύ 10 και 380nm μήκους κύματος και η περιοχή ορατού μεταξύ 380 και 780 nm. [34], [35]

Η ολική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου, που περιφέρεται γύρω από έναν πυρήνα, εξαρτάται από τη μέση απόστασή του από τον πυρήνα (και χαρακτηρίζεται με τον κβαντικό αριθμό n). Επίσης, εξαρτάται από την τροχιακή γωνιακή ροπή, την γωνιακή ροπή του spin (κβαντικοί αριθμοί l και s) και από τον τρόπο με τον οποίο οι κβαντικοί αριθμοί συνδυάζονται μεταξύ τους. Όταν ένα άτομο έχει μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων, τότε οι ξεχωριστές ενέργειες μπορούν να συνδυαστούν με διάφορους τρόπους και παράγουν μεγάλη ποικιλία ενεργειακών καταστάσεων. Η θεμελιώδης ή σταθερή ενεργειακή κατάσταση (ground state) μπορεί να προβλεφθεί με υπολογισμούς. Οι μεταβάσεις των ηλεκτρονίων από τη θεμελιώδη σε ανώτερες ενεργειακά καταστάσεις (ή διεγερμένες καταστάσεις, excited states) είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή UV - VIS του φάσματος, λόγω αλλαγής της διπολικής ροπής του μορίου. [34]

Η μελέτη πολυατομικών μορίων στην περιοχή UV - VIS γίνεται συνήθως σε υγρή ή στερεή κατάσταση. Στην περίπτωση αυτή η λεπτή υφή του φάσματος, λόγω δονητικής και περιστροφικής κίνησης, δεν εμφανίζεται. Ωστόσο η θέση και η ένταση, κυρίως των ευρύτερων ταινιών απορρόφησης που οφείλονται στις ηλεκτρονικές μεταβάσεις από τη μία ενεργειακή στάθμη σε μία άλλη είναι πολύ χαρακτηριστικές των διαφόρων ομάδων των οργανικών ενώσεων. Αυτό συμβαίνει γιατί η συχνότητα δόνησης των διαφόρων ομάδων ατόμων στο μόριο των οργανικών ενώσεων είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη φύση του υπόλοιπου μορίου (όπως το μήκος και η ενέργεια διάσπασης των δεσμών) αλλά εξαρτάται από την ηλεκτρονική δομή των δεσμών. [34]

Στις φασματοσκοπικές μεθόδους UV – VIS, οι θέσεις των ταινιών απορρόφησης δίνονται ως μήκος κύματος (wavelength) στο σημείο της μέγιστης απορρόφησης, λ_{max} , σε μονάδες Angstrom ($1\text{\AA}=10^{-10}$ m) ή σε νανόμετρα ($1\text{nm}=10^{-9}$ m), που είναι η πιο συνηθισμένη μονάδα.

3.3 ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ

Ειδικότερα ως φθορισμός ορίζεται η εκπομπή φωτός, η οποία προκαλείται από την ακτινοβόληση ενός δείγματος με φως. Το φως που προσπίπτει στο δείγμα προωθεί τα άτομα, τα ιόντα ή τα μόρια του δείγματος σε διεγερμένες στάθμες (λόγω της απορρόφησης των φωτονίων), από τις οποίες επανέρχονται στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις με την αυθόρμητη εκπομπή φωτονίων φθορισμού. Επομένως κατά το φαινόμενο του φθορισμού, ένα μόριο απορροφά ένα φωτόνιο υψηλής ενέργειας και το επανεκπέμπει ως ένα φωτόνιο χαμηλότερης ενέργειας αλλά μεγαλύτερου μήκους κύματος. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των απορροφόμενων και των εκπεμπόμενων φωτονίων αποδίδεται ως μοριακή διέγερση ή θέρμανση. Συνήθως το απορροφόμενο φωτόνιο είναι στο υπεριώδες και το εκπεμπόμενο φωτόνιο είναι στο ορατό, αλλά το μήκος κύματος εκπομπής εξαρτάται από την καμπύλη απορρόφησης και την μετατόπιση Stokes της κάθε χρωμοφόρας. Ο φθορισμός πήρε την ονομασία του από το ορυκτό fluorite το οποίο παρουσιάζει το φαινόμενο του φθορισμού.

Η διαδικασία εκπομπής φθορισμού εξαρτάται από τρία σημαντικά γεγονότα, όπου όλα πραγματοποιούνται σε χρονικές κλίμακες, οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους πολλές τάξεις μεγέθους. Η διέγερση ενός ευαίσθητου μορίου από ένα εισερχόμενο φωτόνιο πραγματοποιείται σε χρόνο της τάξης των femtoseconds (10^{-15} s), ενώ η αποδιέγερση μορίων από μία διεγερμένη κατάσταση σε μία χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, είναι πολύ πιο αργή διαδικασία και μετριέται σε picoseconds (10^{-12} s). Η τελική διαδικασία, δηλαδή η εκπομπή ενός φωτονίου μεγαλύτερου μήκους κύματος και η επιστροφή του μορίου στην θεμελιώδη κατάσταση, πραγματοποιείται σε σχετικά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα της τάξης των nanoseconds (10^{-9} s). [37]

3.3.1 Διάγραμμα Jablonski

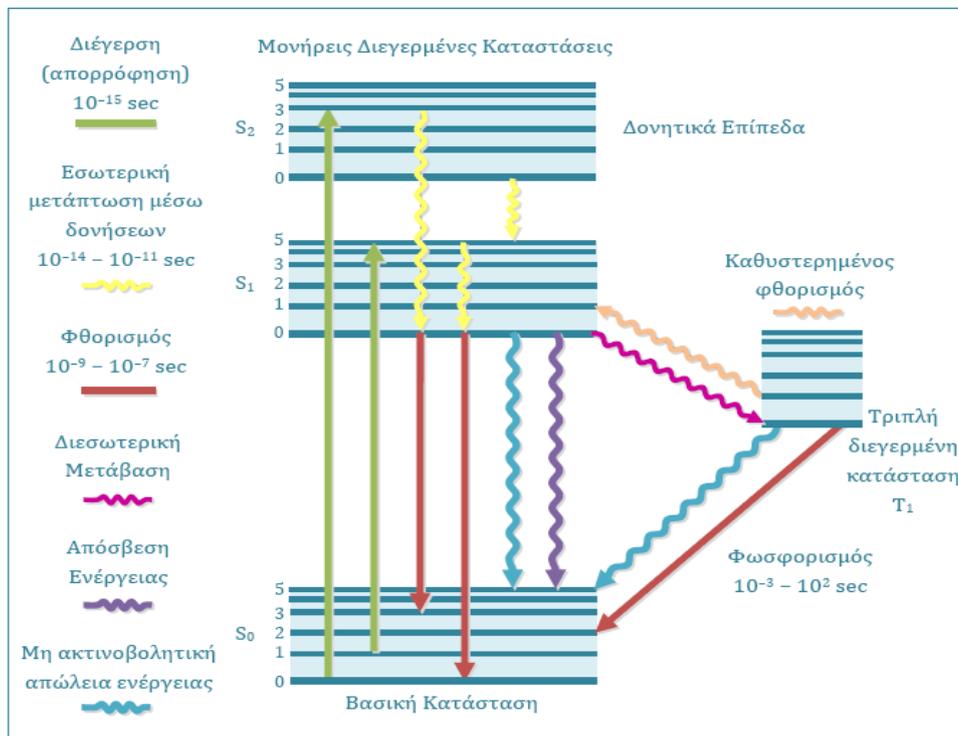
Ο Πολωνός καθηγητής φυσικής Alexander Jablonski ανακάλυψε ότι τα φαινόμενα της απορρόφησης και της εκπομπής φωτός από ένα μόριο που φθορίζει συνοψίζονται σε ένα ενεργειακό διάγραμμα που ονομάστηκε διάγραμμα Jablonski προς τιμή του.

Στο διάγραμμα Jablonski παρουσιάζεται η μονήρης θεμελιώδης κατάσταση $S(0)$, η πρώτη $S(1)$ και η δεύτερη $S(2)$ μονήρης διεγερμένη κατάσταση ενός μορίου. Επίσης, έχουμε και τριπλή κατάσταση του μορίου που συμβολίζεται με $T(1)$. Η διαφορά αυτών των δύο καταστάσεων υπόκειται στο ότι στη μονήρη κατάσταση τα ηλεκτρόνια έχουν αντιπαράλληλη στροφορμή ενώ στην τριπλή κατάσταση έχουν παράλληλη στροφορμή. Σε ένα πολυατομικό μόριο, η βασική κατάσταση καταλαμβάνεται από άρτιο πλήθος ηλεκτρονίων που συνδυάζονται σε ζεύγη με αντιπαράλληλα spin. Η πολλαπλότητα (M) μιας στάθμης, που εκφράζει την τροχιακή στροφορμή, σχετίζεται με το συνολικό spin της στάθμης μέσω της σχέσης [38]:

$$M = 2S + 1 \quad (\text{Σχέση 3.1})$$

Έτσι, στην περίπτωση ζευγών ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλα spin, το συνολικό spin είναι ίσο με μηδέν ($S=0$) και η πολλαπλότητα ισούται με τη μονάδα ($M=1$). Μια τέτοια κατάσταση ονομάζεται μονήρης (single) ηλεκτρονιακή στάθμη. Όταν το spin ενός ηλεκτρονίου αντιστραφεί, τότε στην κατάσταση αυτή υπάρχουν δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια με παράλληλα spin, ολικό spin $S=1$ και πολλαπλότητα στάθμης $M=3$. Μια τέτοια ηλεκτρονιακή στάθμη καλείται τριπλή (triplet).

Παρακάτω παρατίθεται ένα διάγραμμα Jablonski όπου με παχιές γραμμές εμφανίζονται τα ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα ενώ με λεπτές γραμμές παρουσιάζονται οι διάφορες δονητικές ενεργειακές καταστάσεις. Οι περιστροφικές ενεργειακές καταστάσεις αγνοούνται εδώ. Εάν η μετάβαση γίνεται με απορρόφηση ή εκπομπή ενός φωτονίου, τότε η μετάβαση δίνεται με ευθύγραμμα βέλη ενώ με κυματοειδή βέλη παρουσιάζονται οι καταστάσεις που απορρέουν από εσωτερική μετατροπή ή από αποδιέγερση. [38]



Εικόνα 3.1: Διάγραμμα Jablonski

Ο πληθυσμός των ενεργειακών επιπέδων $S(0)$, $S(1)$, $S(2)$ ενός μορίου όταν βρίσκονται σε θερμική ισορροπία δίνεται από την κατανομή Boltzmann. Ο λόγος των πληθυσμών δύο ενεργειακών επιπέδων, R , ισούται με:

$$R = e^{(\Delta E/KT)} \quad (\text{Σχέση 3.2})$$

όπου ΔE η ενεργειακή διαφορά των επιπέδων, K η σταθερά του Boltzmann και T η θερμοκρασία. Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στην $S(0)$ και στην $S(1)$ είναι πολύ μεγάλη. Σαν αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος, συμβαίνει ο πληθυσμός της $S(1)$ να θεωρείται αμελητέος και αυτός είναι και ο λόγος που χρησιμοποιείται φωτεινή ακτινοβολία για την επαγωγή του φθορισμού και όχι θερμότητα. Όταν το φωτόνιο που προσπίπτει έχει ενέργεια που να αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά μεταξύ της θεμελιώδους και μιας διεγερμένης κατάστασης του μορίου τότε έχουμε απορρόφηση του προσπίπτοντος αυτού φωτονίου. [29], [37], [38]

Μία από τις πρώτες μεταβάσεις απορρόφησης που συμβαίνουν στο διάγραμμα Jablonski είναι αυτή που παρατηρείται από το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο (θεμελιώδης κατάσταση) προς τη δεύτερη διεγερμένη κατάσταση που βρίσκεται σε υψηλότερο δονητικό επίπεδο (από την $S(0)$ στην $S(2)$). Στη συνέχεια, μια δεύτερη μετάβαση παρατηρείται από το δεύτερο δονητικό επίπεδο της θεμελιώδους κατάστασης στο δονητικό επίπεδο της πρώτης

διεγερμένης κατάστασης (από την $S(0)$ στην $S(1)$). Σε ένα μόριο που φθορίζει, ακτινοβολήση με ένα ευρύ φάσμα από μήκη κύματος θα δημιουργήσει μια ολόκληρη περιοχή επιτρεπόμενων μεταβάσεων που κατοικούν τα διάφορα ενεργειακά επίπεδα των διεγερμένων καταστάσεων. Από αυτές τις μεταβάσεις κάποιες θα έχουν μεγαλύτερο βαθμό πιθανότητας από κάποιες άλλες ενώ όταν θα συνδυαστούν θα σχηματίσουν το φάσμα απορρόφησης του μορίου. [38]

Μετά την απορρόφηση του φωτονίου από το μόριο, θα δημιουργηθούν διάφορες διαδικασίες με διαφορετικές πιθανότητες. Η πιο πιθανή από αυτές είναι η αποδιέγερση στο χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο της πρώτης διεγερμένης κατάστασης $S(1)$. Αυτή δημιουργείται με τη διαδικασία της εσωτερικής μετατροπής, όπου παρατηρείται μετάβαση μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων της ίδιας κατάστασης σπιν χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας καθώς και με δονητική αποδιέγερση, όπου δεν έχουμε εκπομπή ακτινοβολίας και συμβαίνει μεταξύ δονητικών ενεργειακών επιπέδων και μιας ενεργειακής κατάστασης του μορίου. Τα μόρια αυτά υφίστανται ολική δονητική αποδιέγερση κατά το χρονικό διάστημα των διεγερμένων χρόνων ζωής τους αφού παρατηρείται ένας αξιόλογος αριθμός δονητικών κύκλων κατά τη διάρκεια της αποδιέγερσης. [39]

Ένα διεγερμένο μόριο πριν αποδιεγερθεί στη θεμελιώδη του κατάσταση παραμένει για ένα διάστημα κάποιων nanoseconds στη χαμηλότερη διεγερμένη μονήρη κατάσταση και αν η αποδιέγερση αυτή ακολουθείται από εκπομπή φωτονίου, τότε θα έχουμε φθορισμό. Στη συνέχεια, το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταβεί σε χαμηλότερο ταλαντωτικό επίπεδο της θεμελιώδους κατάστασης χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Επειδή ο φθορισμός ανιχνεύεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με την απορρόφηση, η ενέργεια που θα εκπέμπεται θα είναι μικρότερη από αυτήν που απορροφάται. Η αποδιέγερση μπορεί να συμβεί σε οποιοδήποτε δονητικό επίπεδο της $S(0)$ και έτσι τα φωτόνια που θα εκπέμπονται θα έχουν μια ευρεία φασματική κατανομή. [39]

Όλα τα μόρια δεν είναι ικανά να μεταβούν σε άλλα ηλεκτρονικά επίπεδα και να οδηγήσουν σε φθορισμό. Τα μόρια που οδηγούν σε φθορισμό ονομάζονται φθοροφόρα (fluorophores) και είναι συνήθως συνδεδεμένα με μεγαλύτερα μακρομόρια (π.χ μια πρωτεΐνη) μέσω ομοιοπολικών δεσμών. Τα περισσότερα από αυτά μπορούν να επαναλάβουν τα φαινόμενα της εκπομπής και της διέγερσης χιλιάδες φορές προτού καταστραφούν από την υψηλή ένταση του φωτός, φαινόμενο που ονομάζεται φωτολεύκανση (photobleaching). Η φωτολεύκανση παρατηρείται όταν οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν στη διεγερμένη κατάσταση και όχι στη θεμελιώδη. Για το φαινόμενο του φθορισμού έχουμε μελέτες που ασχολούνται με τη περιοχή του ορατού και του υπεριώδους, δηλαδή σε μήκη κύματος από 250nm μέχρι 700nm. [39]

3.3.2 Σχόλια πάνω στο διάγραμμα Jablonski

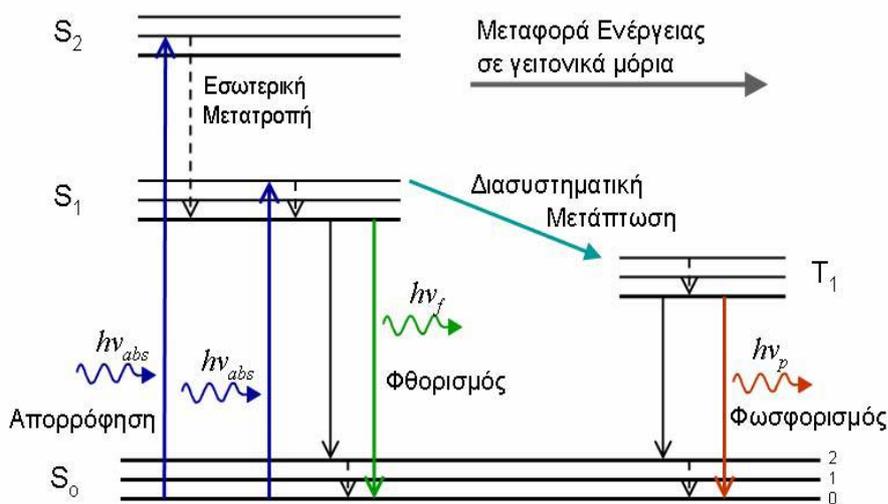
Εκτός από το φαινόμενο του φθορισμού παρατηρούνται και άλλοι τρόποι αποδιέγερσης με μικρότερη πιθανότητα εμφάνισης. Έτσι, αν το διεγερμένο μόριο συγκρουστεί με άλλο μόριο που βρίσκεται σε χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο, τότε η ενέργεια μπορεί να μεταφερθεί σε αυτό το μόριο χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως απόσβεση φθορισμού.

Επίσης, η ενέργεια αυτή μπορεί να μεταφερθεί σε άλλο μόριο χωρίς επαφή μέσω μιας σύζευξης διπόλου - διπόλου ανάμεσα στα μόρια. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται μεταφορά ενέργειας μέσω συντονισμού. Αν και αυτή η σύζευξη μειώνεται ανάλογα με την έκτη δύναμη

της απόστασης ανάμεσα στα μόρια, στα βιολογικά συστήματα μπορεί να επιτευχθεί ικανοποιητική μεταφορά ενέργειας για αποστάσεις μέχρι και 5mm. Το μόριο που δέχεται την ενέργεια πρέπει να έχει και μια κατάλληλη ενεργειακή δομή. Το φαινόμενο αυτό είναι μια παραλλαγή της απόσβεσης φθορισμού. [38]

Επιπλέον, παρατηρείται το φαινόμενο του καθυστερημένου φθορισμού. Δηλαδή το διεγερμένο μόριο το οποίο βρίσκεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T(1) μπορεί εκτός από άμεσα να επιστρέψει και έμμεσα στη βασική μονήρη κατάσταση S(0) μέσω της S(1). Η μετάβαση από την τριπλή διεγερμένη στην μονήρη διεγερμένη προϋποθέτει απορρόφηση ενέργειας από το περιβάλλον. Από τη μονήρη διεγερμένη το μόριο θα μεταβεί στη βασική μονήρη εκπέμποντας φωτεινή ενέργεια ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο σταθμών.

Συν τις άλλους, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα που αποτελεί μια μικρή παραλλαγή του διαγράμματος Jablonski, έχουμε και εσωτερική μετατροπή. Το μόριο μπορεί από τη διεγερμένη κατάσταση να μεταπηδήσει σε ένα κοντινό δονητικό επίπεδο της βασικής ενεργειακής κατάστασης. Η ενέργεια χάνεται χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας μέσω δονητικής αποδιέγερσης. [38], [39]



Εικόνα 3.2: Παραλλαγή του διαγράμματος Jablonski

Τέλος, αν και σπάνια, μπορεί να έχουμε διασυστηματική μετάπτωση. Είναι μια μετάβαση μεταξύ ενεργειακών καταστάσεων διαφορετικού σπιν όπου δεν έχουμε εκπομπή ακτινοβολίας. Στο διάγραμμα Jablonski βλέπουμε ότι το μόριο αποδιεγείρεται από την πρώτη διεγερμένη κατάσταση στην τριπλή κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας T(1). Αν αυτό το φαινόμενο το συνδυάσουμε με μια ακτινοβολητική αποδιέγερση στο χαμηλότερο επίπεδο θα οδηγηθούμε στο φαινόμενο του φωσφορισμού όπου παρατηρείται εκπομπή φωτονίου και μετάβαση στη θεμελιώδη κατάσταση. Η μετάβαση από την T(1) στην S(0) είναι κβαντικά απαγορευμένη και συνεπώς ο χρόνος ζωής του μεγάλος.

3.3.3 Διαδικασίες εκπομπής και τύποι φθορισμού

Ο φθορισμός Stokes, που συνήθως παρατηρείται στις περιπτώσεις διαλυμάτων, είναι η επανεκπομπή φωτονίων με μεγαλύτερο μήκος κύματος (μικρότερη συχνότητα) σε σχέση με τα φωτόνια που απορροφώνται.

Εάν δοθεί θερμική ενέργεια σε μια διεγερμένη κατάσταση ή αν ένα υλικό έχει πολλά ενεργειακά επίπεδα υψηλής συγκέντρωσης, μπορεί να συμβεί εκπομπή σε χαμηλότερα μήκη κύματος, από αυτά της απορρόφησης, μπορεί να συμβεί. Η διαδικασία αυτή καλείται φθορισμός Anti - Stokes, και εμφανίζεται συχνά σε περιπτώσεις αραιών αερίων, σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο φθορισμός συντονισμού (επανεκπομπή φωτονίων με την ίδια ενέργεια και επομένως και με το ίδιο μήκος κύματος όπως αυτά που απορροφήθηκαν) δεν παρατηρείται σε διαλύματα, αν και συμβαίνει σε άλλες περιπτώσεις, όπως σε αέρια και σε κρυστάλλους. Αν ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται με την απορρόφηση ενός φωτονίου σε υψηλότερο δονητικό επίπεδο χωρίς να μεταβεί σε ανώτερη ηλεκτρονιακή στάθμη, τότε η ενέργεια διατηρείται, ένα φωτόνιο της ίδιας ενέργειας επανεκπέμπεται μέσα σε 10^{-15} s και το ηλεκτρόνιο μεταπίπτει στην αρχική του κατάσταση. Στην περίπτωση αυτή η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει το ίδιο μήκος κύματος με την απορροφηθείσα και αναφέρεται ως σκέδαση Rayleigh. Παρατηρείται σε όλα τα μήκη κύματος ενώ η ένταση της όμως, μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με την τέταρτη δύναμη του μήκους κύματος. Μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα σε περιπτώσεις που η ένταση του φθορισμού είναι μικρή, σε σύγκριση με τη διεγείρουσα ακτινοβολία καθώς και όταν τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού μιας ουσίας είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. [38], [40]

3.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

α) Φάσμα διέγερσης

Η σχετική πιθανότητα διέγερσης ενός φθοροφόρου από ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος παρουσιάζεται στο φάσμα διέγερσης (ή απορρόφησης). Το φάσμα αυτό είναι ένα γράφημα της απορρόφησης (διέγερσης) συναρτήσεως του μήκους κύματος. Εκφράζει τη σχετική απόδοση των διαφόρων μηκών κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας στο να επάγουν φθορισμό. [29]

Η ενέργεια φωτονίου στην κορυφή του φάσματος διέγερσης, ισούται με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ του βασικού ενεργειακού επιπέδου του μορίου που φθορίζει (φθοροφόρου) και ενός ευνοημένου (με την έννοια της μεγαλύτερης πιθανότητας διέγερσης) ταλαντωτικού επιπέδου της πρώτης διεγερμένης κατάστασης του μορίου. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το φάσμα διέγερσης παρουσιάζει μια δεύτερη κορυφή σε ένα μικρότερο μήκος κύματος (υψηλότερη ενέργεια) που σημαίνει μετάβαση του μορίου από τη βασική κατάσταση στη δεύτερη διεγερμένη κατάσταση. Το πλάτος του φάσματος διέγερσης αντικατοπτρίζει το γεγονός ότι το μόριο του φθοροφόρου μπορεί να βρίσκεται σε οποιοδήποτε από τα ταλαντωτικά και περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα της βασικής κατάστασης και μπορεί να καταλήξει σε οποιοδήποτε από τα ταλαντωτικά και περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα της διεγερμένης κατάστασης. Θεωρητικά, ένα φθοροφόρο διεγείρεται περισσότερο αποτελεσματικά από μήκη κύματος κοντά στην περιοχή της κορυφής διέγερσης. Πρακτικά, όμως, άλλοι παράγοντες όπως η ισχύς του laser και το περιβάλλον των φθοροφόρων μπορούν να επηρεάσουν επίσης την αποτελεσματικότητα της διέγερσης. [29]

Το φάσμα διέγερσης, που λαμβάνεται με ένα φθορίμετρο, πρέπει να συμπίπτει με το φάσμα απορρόφησης του μορίου, που λαμβάνεται με ένα φασματοφωτόμετρο. Αυτό σπάνια συμβαίνει και οι διαφορές οφείλονται σε κατασκευαστικούς λόγους. Το φάσμα διέγερσης, που λαμβάνεται με ένα φθορίμετρο, είναι φάσμα «μονής δέσμης» και δεν έχουν γίνει διορθώσεις για παράγοντες όπως είναι οι αλλαγές στην απόκριση του φωτοπολλαπλασιαστή και οι αλλαγές στο εύρος ζώνης του μονοχρωμάτορα ή στη φωτεινή πηγή. Για να πάρουμε το διορθωμένο φάσμα μιας ουσίας, η φασματική καμπύλη πρέπει να διορθώνεται με βάση αυτούς τους παράγοντες. Η εξέταση του φάσματος διέγερσης μιας ουσίας, δείχνει τις θέσεις του φάσματος απορρόφησης, που μπορούν να επάγουν εκπομπή φθορισμού.

β) Φάσμα Εκπομπής

Εκφράζει την κατανομή της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας στα διάφορα μήκη κύματος εκπομπής, που επάγεται για ένα μήκος κύματος διέγερσης.

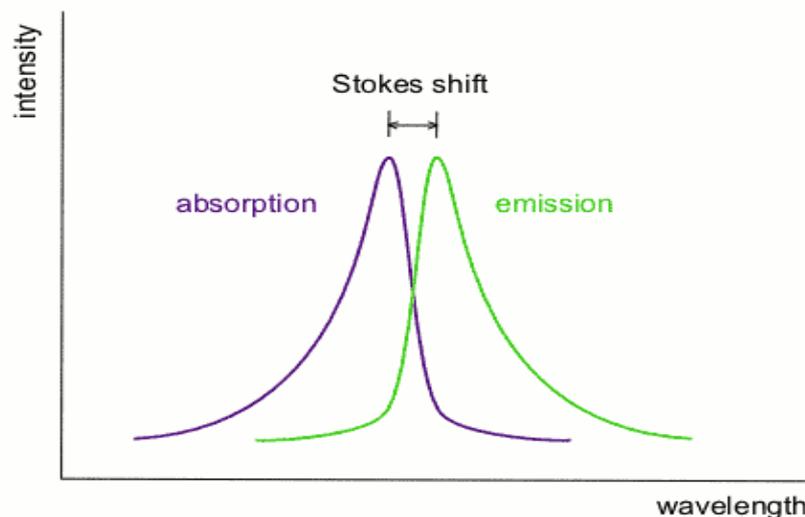
Το φάσμα εκπομπής οφείλεται στην επανεκπομπή της ακτινοβολίας, που απορροφήθηκε από το μόριο. Η κβαντική απόδοση και το σχήμα του φάσματος εκπομπής είναι ανεξάρτητα του μήκους κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης. Μόνο η ένταση φθορισμού εξαρτάται από το μήκος κύματος διέγερσης. Αν η ακτινοβολία διέγερσης είναι σε μήκος κύματος που διαφέρει από το μέγιστο της κορυφής απορρόφησης λιγότερη ενέργεια θα απορροφάται και επομένως λιγότερη θα εκπέμπεται [40]. Δηλαδή, κάθε μήκος κύματος από το φάσμα απορρόφησης μπορεί να επάγει φθορισμό. Η κορυφή του φθορισμού, θα είναι σε κάθε περίπτωση στο ίδιο μήκος κύματος, ενώ η έντασή του θα διαφέρει ανάλογα με τη σχετική ένταση απορρόφησης.

Κάθε ζώνη απορρόφησης στην πρώτη ηλεκτρονιακή στάθμη έχει μια αντίστοιχη ζώνη εκπομπής φθορισμού. Αυτές οι ζώνες είναι κατοπτρικά είδωλα η μία της άλλης. Κορυφές φθορισμού που δεν αντιστοιχούν στα κατοπτρικά είδωλα του φάσματος απορρόφησης υποδεικνύουν σκέδαση ή την ύπαρξη προσμίξεων. Σκέδαση Rayleigh μπορεί να παρατηρηθεί στο φάσμα εκπομπής, στο ίδιο μήκος κύματος με αυτό της διέγερσης, καθώς και για τη διπλάσια τιμή ($2 \cdot \lambda_{\text{exc}}$). Σε πολύ αραιά διαλύματα μπορεί να παρατηρηθεί και σκέδαση Raman. [29], [40]

Μια φυσική ποσότητα, χαρακτηριστική των φθορίζουσων ουσιών, είναι η διαφορά μεταξύ των μηκών κύματος των μεγίστων διέγερσης και εκπομπής. Αυτή η σταθερά λέγεται μετατόπιση Stokes και υποδηλώνει την ενέργεια, που διασκορπίζεται κατά τη διάρκεια παραμονής του μορίου στη διεγερμένη κατάσταση, πριν επιστρέψει στην βασική. Δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Μετατόπιση Stokes: } 10^{-7} (1/\lambda_{\text{ex}} - 1/\lambda_{\text{em}}) \quad (\text{Σχέση 3.3})$$

όπου λ_{ex} και λ_{em} είναι τα διορθωμένα μέγιστα μήκη για διέγερση και εκπομπή. Εκφράζονται σε nm.



Εικόνα 3.3: Φάσμα απορρόφησης (absorption) και εκπομπής (emission) φθορισμού. Το φάσμα απορρόφησης (διέγερσης) είναι σχεδόν κατοπτρικό με το φάσμα εκπομπής. Η διαφορά μήκους κύματος μεταξύ των κορυφών απορρόφησης και εκπομπής καλείται μετατόπιση Stokes (Stokes shift)

γ) Διάρκεια ζωής φθορισμού

Η διαδικασία φθορισμού περιλαμβάνει τρία γεγονότα σκέδασης με αρκετά διαφορετικές χρονικές κλίμακες. Η διαδικασία διέγερσης από ένα φωτόνιο συμβαίνει σε femtoseconds ($1\text{fs}=10^{-15}\text{s}$). Η ταλαντωτική αποδιέγερση (IC) μιας διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης στο χαμηλότερο ενεργειακά ταλαντωτικό ενεργειακό επίπεδο της διεγερμένης κατάστασης, διαρκεί picoseconds ($1\text{ps}=10^{-12}\text{s}$). Η εκπομπή φωτονίου λόγω φθορισμού διαρκεί nanoseconds ($1\text{ns}=10^{-9}\text{s}$). Συνεπώς, ο χρόνος ζωής φθορισμού θα είναι της τάξης των ns και αντιπροσωπεύει την εξασθένιση της έντασης φθορισμού. [38]

Η διάρκεια ζωής φθορισμού τ , αναφέρεται στο μέσο χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης, δηλαδή την πιθανότητα να βρεθεί ένα συγκεκριμένο μόριο, το οποίο έχει διεγερθεί, στη διεγερμένη κατάσταση μετά από χρόνο t , που είναι $e^{-t/\tau}$. Η σχέση ανάμεσα στην ένταση φθορισμού I και στη διάρκεια ζωής τ είναι:

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (\text{Σχέση 3.4})$$

όπου I είναι η ένταση φθορισμού τη στιγμή t , I_0 είναι η μέγιστη ένταση φθορισμού κατά τη διάρκεια της διέγερσης, t είναι ο χρόνος μετά τη διακοπή της ακτινοβολίας διέγερσης και τ είναι η μέση διάρκεια ζωής της διεγερμένης κατάστασης.

δ) Κβαντική απόδοση φθορισμού

Η κβαντική απόδοση φθορισμού ϕ εκφράζει το λόγο της ολικής ενέργειας που εκπέμπεται από ένα μόριο ανά κβάντο απορροφώμενης ενέργειας [40]:

$$\phi = \frac{\text{πλήθος κβάντων που εκπέμπονται}}{\text{πλήθος κβάντων που απορροφώνται}} \quad (\text{Σχέση 3.5})$$

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της ϕ , τόσο μεγαλύτερος είναι ο εκπεμπόμενος φθορισμός της ουσίας. Ένα μη φθορίζον μόριο έχει κβαντική απόδοση φθορισμού ίση με μηδέν, ή πάρα πολύ κοντά στο μηδέν ώστε να είναι μη μετρήσιμο το σήμα φθορισμού. Η ϕ εξαρτάται από το μήκος κύματος διέγερσης και τη θερμοκρασία. Απουσία μη ακτινοβολητικών αποδιεγέρσεων, η κβαντική απόδοση ϕ ισούται με 1 που σημαίνει ότι η διεγερμένη κατάσταση αποδιεγείρεται μόνο μέσω ακτινοβολητικής διαδικασίας (φθορισμός). Σε αυτήν την περίπτωση παράγεται ο πιο αποδοτικός φθορισμός. Ως αποτέλεσμα, φθοροφόρα που θα χρησιμοποιηθούν ως ιδεατοί φθορίζοντες ιχνηθέτες θα πρέπει να έχουν κβαντική απόδοση όσο το δυνατόν πιο κοντά στη μονάδα. [40]

3.5 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΕΓΕΡΜΕΝΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Πρέπει να τονιστεί, ότι η διεγερμένη κατάσταση ενός μορίου διαφέρει από τη βασική του κατάσταση σε φυσικές και χημικές ιδιότητες. Η διεγερμένη κατάσταση έχει διαφορετική γεωμετρία με διαφορετικές διατομικές αποστάσεις και διαφορετική διπολική ροπή. Χημικά, μεγάλες αλλαγές στην οξύτητα συμβαίνουν πηγαίνοντας από τη βασική στη διεγερμένη κατάσταση. Για παράδειγμα έχουμε μεγάλες αλλαγές στο pH, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το φθορισμό μιας ουσίας. Έτσι, αυτός ο παράγοντας γίνεται πολύ σημαντικός στη μέτρηση της ακτινοβολίας. Τέλος, μεταβολές στη χημική κατασκευή μπορεί να προκληθούν, από τη φωτεινή διέγερση του μορίου. [37]

3.6 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΕΝΤΑΣΗ ΤΟΥ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Η σχέση ανάμεσα στη συγκέντρωση και τον φθορισμό είναι:

$$F = \phi \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-\epsilon bc}) \quad (\text{Σχέση 3.6})$$

όπου ϕ είναι η κβαντική απόδοση, I_0 είναι η προσπίπτουσα φωτεινή ισχύς, ϵ είναι ο συντελεστής μοριακής εξασθένησης, b είναι το μήκος του οπτικού δρόμου και c είναι η μοριακή συγκέντρωση. Από την παραπάνω εξίσωση φαίνεται ότι η ένταση του φθορισμού επηρεάζεται από τρεις βασικούς παράγοντες (πέρα από τη συγκέντρωση) [38], [41]:

α) Κβαντική απόδοση ϕ . Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της ϕ τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο εκπεμπόμενος φθορισμός.

β) Ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας I_0 . Θεωρητικά, όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση ακτινοβολίας τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο φθορισμός. Στην πράξη, πολύ δυνατή ακτινοβολία διέγερσης μπορεί να προκαλέσει φωτολεύκανση του δείγματος. Εδώ πολύ χρήσιμα είναι τα laser, ως πηγές ακτινοβολίας και ειδικότερα τα παλμικά. Συχνά χρησιμοποιούνται επίσης και πηγές ακτινοβολίας χαμηλότερης έντασης (όπως λάμπες υδραργύρου ή ξένου).

γ) Συντελεστής μοριακής απορρόφησης ϵ . Απαραίτητη προϋπόθεση για την εκπομπή φθορισμού είναι η διαδικασία της απορρόφησης. Έτσι, όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής μοριακής εξασθένησης τόσο μεγαλύτερη θα είναι η ένταση φθορισμού της ουσίας.

Για πολύ αραιά διαλύματα ($\epsilon bc < 0,05$) η προηγούμενη σχέση παίρνει τη μορφή, που ακολουθεί και είναι παρόμοια με το νόμο του Beer:

$$F = K \cdot \phi \cdot I_0 \cdot \epsilon bc \quad (\text{Σχέση 3.7})$$

έτσι η καμπύλη του φθορισμού συναρτήσσει της συγκέντρωσης θα είναι γραμμική στις χαμηλές συγκεντρώσεις και θα φθάνει σε ένα μέγιστο για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις η απόσβεση γίνεται τόσο έντονη με αποτέλεσμα η ένταση να μειώνεται. Η γραμμικότητα της έντασης ως προς τη συγκέντρωση ισχύει για μια ευρεία περιοχή τιμών συγκέντρωσης. Γενικότερα η γραμμικότητα θα διατηρείται μέχρι η συγκέντρωση των φθορίζουσων ουσιών να είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να απορροφούν σημαντικές ποσότητες φωτός. Στις περιοχές όπου έχουμε γραμμικότητα, η απαραίτητη ενέργεια για φθορισμό θα είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη στο διάλυμα. [38], [39], [41]

3.7 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα πλεονεκτήματα της μοριακής εκπομπής (φθορισμός - φωσφορισμός) είναι: (α) πολύ μεγάλη ευαισθησία, (β) καλή εξειδίκευση και (γ) ευρεία γραμμική περιοχή. Τεχνικές φθορισμού μπορούν να ανιχνεύσουν ουσίες σε συγκεντρώσεις ακόμα και ενός μέρους σε 10 δισεκατομμύρια, μια ευαισθησία 1.000 φορές μεγαλύτερη από ότι οι περισσότερες φασματοσκοπικές τεχνικές. Η μετατόπιση Stokes είναι θεμελιώδους σημασίας για την ευαισθησία των τεχνικών φθορισμού επειδή επιτρέπει την άμεση ανίχνευση των εκπεμπόμενων φωτονίων σε ένα χαμηλό υπόβαθρο, διαχωρίζοντάς τα από τα φωτόνια διέγερσης. Αντίθετα, σε φασματοσκοπικές τεχνικές απορρόφησης η μέτρηση είναι έμμεση, η διαφορά μεταξύ προσπίπτουσας και διαδιδόμενης δέσμης, γεγονός που μειώνει σημαντικά την ευαισθησία. [41]

Η εξειδίκευση του φθορισμού είναι το αποτέλεσμα του συνδυασμού δύο βασικών παραμέτρων: (α) υπάρχουν λιγότερες φθορίζουσες ουσίες σε σχέση με τις ουσίες που απορροφούν. Πράγματι μόνο το 10% των ουσιών που απορροφούν εκπέμπουν φωτεινή ακτινοβολία και (β) δύο μήκη κύματος αξιοποιούνται στις μετρήσεις φθορισμού. Έτσι δύο ουσίες που απορροφούν στην ίδια φασματική περιοχή το πιο πιθανό είναι να εκπέμπουν σε διαφορετικά μήκη κύματος. Αντίστοιχα, ουσίες που εκπέμπουν στο ίδιο μήκος κύματος έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να απορροφούν ακτινοβολία σε διαφορετικά μήκη κύματος. [41]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

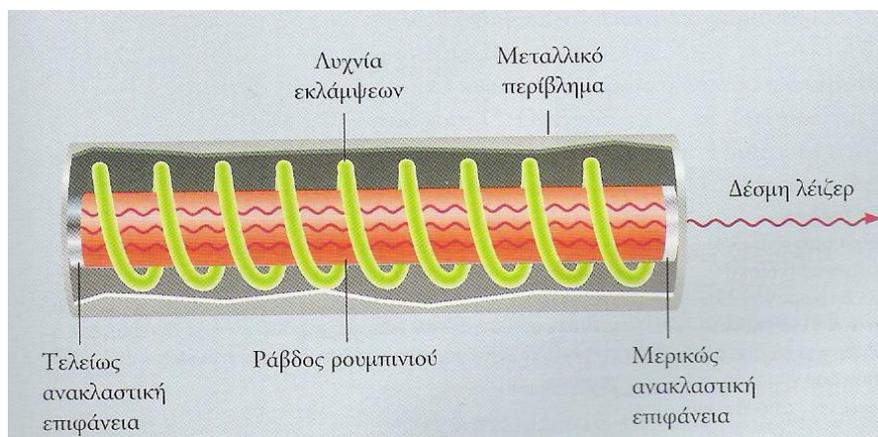
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΤΟΥ LASER ΕΠΑΓΟΜΕΝΟΥ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται αναλυτικά η φυσική των laser καθώς και η μέθοδος επαγόμενου φθορισμού που προέρχεται από laser (laser induced fluorescence - LIF). Το φαινόμενο του φθορισμού το εκμεταλλευόμαστε σε πλήθος εφαρμογών σε πολλούς κλάδους της επιστήμης μιας και μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τα συστήματα από τα οποία κάθε φορά προέρχεται. Βέβαια μόλις τα τελευταία 10 – 20 χρόνια χρησιμοποιείται ευρέως και αυτό εξαιτίας των νέων laser τα οποία είναι πολύ καλές πηγές διέγερσης καθώς και της δημιουργίας νέων φθοριζόντων μορίων.

4.1 Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΟΥ LASER

Η λέξη «Laser» είναι ακρωνύμιο της έκφρασης Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Η βασική ιδέα της ανάπτυξης μίας τέτοιας συσκευής ξεκίνησε από τον Albert Einstein ο οποίος και ανακάλυψε το φαινόμενο της εξαναγκασμένης εκπομπής από τα άτομα. Πέρασε όμως αρκετό διάστημα μέχρι οι ιδέες του Einstein να βρουν πρακτική εφαρμογή και να ληφθούν σοβαρά υπόψιν από την επιστημονική κοινότητα. Έτσι μόλις το 1960, ο T.H Maiman δημιούργησε την πρώτη συσκευή laser χρησιμοποιώντας ως ενεργό υλικό το ρουβίδιο. [42]



Εικόνα 4.1: Η πρώτη συσκευή laser [42]

Λίγους μήνες έπειτα από τη μεγάλη ανακάλυψη του Maiman, αυτή η νέα πηγή φωτός υψηλής έντασης, χρησιμοποιήθηκε σε ιατρικές εφαρμογές. Το φως, σαν θεραπευτικό εργαλείο, είχε χρησιμοποιηθεί ήδη στην ιατρική και ειδικά στην οφθαλμολογία και τη δερματολογία. Για αυτό το λόγο, αυτοί οι δύο τομείς ήταν οι πρώτοι που δέχτηκαν τα θετικά αποτελέσματα της χρήσης μίας τέτοιας νέας συσκευής. Παρόλο όμως που τα πρώτα αποτελέσματα δεν ήταν τόσο θετικά όσο αναμενόταν, μία νέα περιοχή στον διαγνωστικό και θεραπευτικό τομέα της ιατρικής είχε ήδη δημιουργηθεί. Κατά τη διάρκεια των δεκαετιών του 1960 και 1970 οι περισσότερες δυσκολίες που παρουσιάστηκαν, ήταν σχετικές με το γεγονός ότι το laser αναπτύχθηκε για ερευνητικούς σκοπούς στον τομέα της φυσικής και όχι για ιατρικές εφαρμογές, οι οποίες απαιτούσαν πληρέστερα και πιο εξελιγμένα συστήματα.

Σαράντα χρόνια όμως, περίπου, μετά από αυτή τη σημαντική ανακάλυψη, οι ιατρικές εφαρμογές των laser έχουν γίνει αποδεκτές από τους φυσικούς και είναι ευρέως διαδεδομένες σε όλο τον κόσμο. [42], [43]

4.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ LASER

Ένα φωτόνιο δεν είναι τίποτα άλλο παρά ένας φορέας ενέργειας. Αν ένα φωτόνιο λοιπόν πέσει πάνω σε ένα άτομο που βρίσκεται στην θεμελιώδη κατάσταση του (κατάσταση ελάχιστης ενέργειας) τότε του προσφέρει το ποσό ενέργειας που φέρει. Αν το ποσό αυτό της ενέργειας είναι μεγαλύτερο ή ίσο από τη διαφορά ενεργειών της στάθμης που βρίσκεται το ηλεκτρόνιο με κάποια από τις παραπάνω στάθμες, τότε το ηλεκτρόνιο αφήνει τη στάθμη του και ανεβαίνει σε μεγαλύτερη. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως φαινόμενο απορρόφησης ακτινοβολίας (Absorption of Electromagnetic Radiation). Ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει απορρόφηση σε ένα σύστημα δυο επιπέδων δίνεται από τη σχέση [43]:

$$R_{12} = N_1 \cdot \rho_\nu \cdot B_{12} \quad (\text{Σχέση 4.1})$$

όπου ρ_ν είναι η πυκνότητα των φωτονίων και B_{12} μια σταθερά.

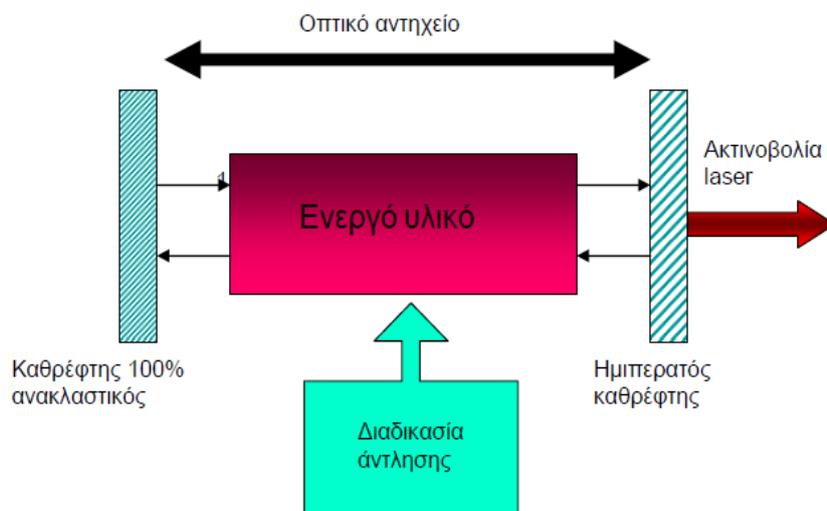
Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο δεν παραμένει επ' άπειρον σε αυτήν την κατάσταση αλλά πολύ γρήγορα ($\sim 10^{-8}$ s) επιστρέφει πίσω στην προηγούμενη στοιβάδα απελευθερώνοντας ένα ποσό ενέργειας (ένα φωτόνιο) ίσο με αυτό που είχε αρχικά απορροφήσει. Το άτομο λοιπόν επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση και το φαινόμενο αυτό ονομάζεται αυθόρμητη εκπομπή της ακτινοβολίας (Spontaneous Emission of Radiation). Ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει αυθόρμητη εκπομπή ακτινοβολίας σε ένα σύστημα δυο επιπέδων δίνεται από τη σχέση:

$$S = N_2 \cdot A_{21} \quad (\text{Σχέση 4.2})$$

όπου A_{21} είναι μια σταθερά.

Αν τώρα σε ένα διεγερμένο άτομο (στο άτομο δηλαδή που έχει απορροφήσει ενέργεια - φωτόνιο) προσπέσει ένα νέο φωτόνιο τότε αυτό που συμβαίνει είναι μια εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας (Stimulated Emission of Radiation), δηλαδή το προσπίπτον φωτόνιο δεν απορροφάται αλλά εξαναγκάζει το άτομο να εκπέμψει άλλο ένα φωτόνιο, ενώ το διεγερμένο ηλεκτρόνιο επιστρέφει στην αρχική του στοιβάδα. [43]

Η αρχή πάνω στην οποία βασίζεται ο μηχανισμός laser είναι η εξαναγκασμένη εκπομπή η οποία αναφέρθηκε παραπάνω. Σε ένα laser εισάγουμε ένα ποσό ενέργειας (φωτόνια) τα οποία αλληλεπιδρούν με το υλικό που βρίσκεται εντός του laser. Βάση του φαινομένου της εξαναγκασμένης εκπομπής ακτινοβολίας, μπορούμε να πάρουμε στην έξοδο ένα μεγαλύτερο ποσό ενέργειας. Η γενική δομή ενός συστήματος laser φαίνεται στην εικόνα 4.2.



Εικόνα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος laser [37]

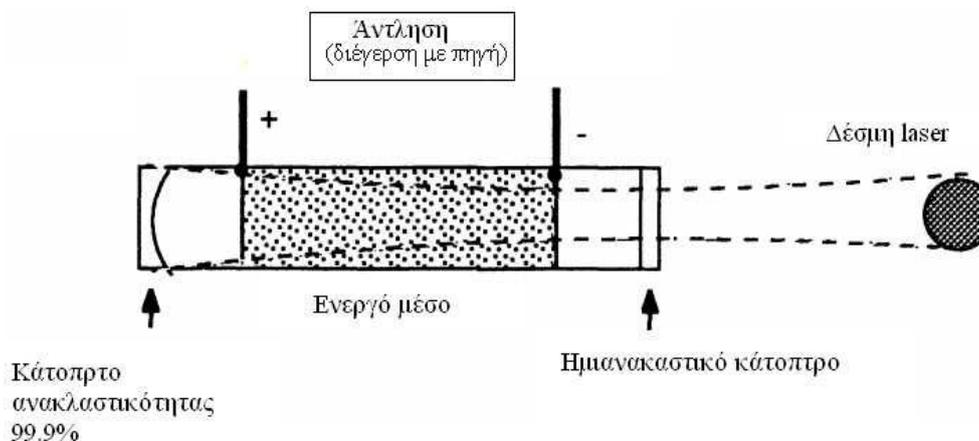
Ένα τυπικό σύστημα laser αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη:

- α) Το οπτικό αντηχείο
- β) Το ενεργό μέσο
- γ) Τον μηχανισμό εξόδου
- δ) Τρόποι άντλησης του ενεργού υλικού

Το οπτικό αντηχείο αποτελείται από δύο κάτοπτρα τα οποία είναι τοποθετημένα παράλληλα το ένα στο άλλο. Ανάμεσα στα κάτοπτρα υπάρχει το ενεργό μέσο, που μπορεί να είναι στερεό, υγρό ή αέριο και αποτελείται από ένα πλήθος ατόμων ή μορίων, τα οποία διεγείρονται σε μια ανώτερη ενεργειακή κατάσταση. Μέσω του μηχανισμού εξαναγκασμένης εκπομπής μπορούν να εκπέμψουν ακτινοβολία. Η οπτική κοιλότητα που σχηματίζεται προσφέρει θετική ανατροφοδότηση των φωτονίων λόγω ανάκλασης στα κάτοπτρα της κοιλότητας. Το ένα από τα δύο κάτοπτρα είναι επίπεδο και ημιανακλαστικό και το άλλο κάτοπτρο είναι κοίλο και έχει ανακλαστικότητα 99,9%. Το ημιανακλαστικό κάτοπτρο επιτρέπει την έξοδο της ακτινοβολίας. Το μέρος της ακτινοβολίας που διαφεύγει από το κάτοπτρο αυτό, αποτελεί την ακτινοβολία laser. Τα δύο κάτοπτρα αναγκάζουν τα φωτόνια να εκτελούν πολλαπλές διαδρομές μέσα στην κοιλότητα και να εξαναγκάζουν τα άτομα που βρίσκονται σε διεγερμένες καταστάσεις να αποδιεγερθούν. Με αυτόν τον τρόπο ενισχύεται η ακτινοβολία που δημιουργείται μέσα στην κοιλότητα και βγαίνει τελικά από αυτήν ενισχυμένη. [43], [44]

Το σύστημα εξόδου αποτελεί το ένα από τα δύο κάτοπτρα της κοιλότητας και συγκεκριμένα το ημιανακλαστικό. Το μέρος της ακτινοβολίας που δεν ανακλάται εξέρχεται από την κοιλότητα και αποτελεί την ακτινοβολία laser. Στα συνεχούς λειτουργίας laser, το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας παραμένει μέσα στην κοιλότητα και ελευθερώνεται μόνο ένα μικρό ποσοστό, ενώ στα παλμικά laser το μεγαλύτερο μέρος εξέρχεται από την κοιλότητα σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή με τη μορφή ενός παλμού. Η διέγερση του ενεργού μέσου συχνά αναφέρεται και ως άντληση. Η διαδικασία της άντλησης είναι καθοριστικής σημασίας για τη δημιουργία της δέσμης laser, αφού μέσω αυτής παρέχεται η απαιτούμενη ενέργεια ώστε τα άτομα του ενεργού μέσου να διεγερθούν και να προκληθεί η επιθυμητή αντιστροφή πληθυσμού. Αυτό επιτυγχάνεται με πολλούς τρόπους: οπτική

άντληση, ηλεκτρική διέγερση (όταν το ενεργό μέσο είναι αέριο), διέγερση μέσω κρούσεων, χημική διέγερση και διέγερση με ηλεκτρικό ρεύμα. [44]



Εικόνα 4.3: Βασική κατασκευή της κοιλότητας του laser [45]

Από πρακτικής απόψης, μια συσκευή laser μπορεί να θεωρηθεί ως πηγή μιας στενής, σε διάμετρο, ακτίνας φωτός το οποίο είναι μονοχρωματικό στην ορατή, υπεριώδη και υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι ιδιότητές του αυτές είναι που διαχωρίζουν το laser από τις υπόλοιπες πηγές φωτός. [43], [45]

Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία, τα μόρια κατέχουν θέσεις σε επίπεδα με συγκεκριμένη ενέργεια, ενώ η ενέργεια που κάθε μόριο δύναται να κατέχει περιορίζεται στις τιμές αυτών των ενεργειακών επιπέδων. Η πλειοψηφία των μορίων σε κάθε χρονική στιγμή βρίσκεται στην κατάσταση με την χαμηλότερη ενέργεια, δηλ. στο ground state. Μέσω της απορρόφησης του φωτός είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν μεταπτώσεις σε επίπεδα υψηλότερης ενέργειας. Το ίδιο το φως αποτελείται από σωματίδια τα οποία καλούνται φωτόνια. Για τον λόγο αυτό η διαδικασία της απορρόφησης λαμβάνει χώρα όταν φωτόνια συγκρούονται (αναχαιτίζονται) με μόρια. Στην περίπτωση αυτή το φωτόνιο εκμηδενίζεται και η ενέργειά του μεταφέρεται στο μόριο, το οποίο με την σειρά του προάγεται σε διεγερμένα επίπεδα. Για να πραγματοποιηθεί το τελευταίο, θα πρέπει η ενέργεια του φωτονίου E , η οποία είναι ανάλογη της συχνότητάς του ν , να καλύπτει το ενεργειακό χάσμα μεταξύ του αρχικού και του τελικού επιπέδου του μορίου. Από την στιγμή που υφίστανται μόνο διακεκριμένα ενεργειακά επίπεδα, μόνο κάποιες από τις συχνότητες του φωτός είναι δυνατόν να απορροφηθούν από κάθε υλικό. [43], [45]

Το σημείο στο οποίο πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη σημασία είναι η αντίστροφη της προηγούμενης διαδικασία, αυτό που αποκαλέσαμε νωρίτερα εκπομπή φωτός. Στην περίπτωση αυτή αναφερόμαστε σε ένα σύστημα μορίων, τα περισσότερα από τα οποία πρέπει να είναι ήδη σε διεγερμένη κατάσταση. Γενικά, τα μόρια στις διεγερμένες καταστάσεις έχουν πολύ μικρό χρόνο ζωής (περίπου 10^{-10} s με 10^{-7} s) ενώ μόλις απελευθερώσουν την ενέργεια που κατέχουν μετακινούνται αμέσως σε πιο σταθερά επίπεδα χαμηλότερης ενέργειας, συνήθως στη θεμελιώδη κατάσταση. Υπάρχουν πολλοί μηχανισμοί όσον αφορά την απελευθέρωση ενέργειας. Κάποιοι από αυτούς συνοδεύονται από εκπομπή ακτινοβολίας, υπό την έννοια ότι εκπέμπεται φως, ενώ κάποιοι άλλοι όχι. Παρόλα αυτά ισχύει η γενική αρχή: κατά την μετάπτωση μεταξύ δύο επιπέδων διαφορετικής ενέργειας, ενός διεγερμένου και ενός πιο σταθερού, εκπέμπονται φωτόνια τα οποία καλύπτουν ενεργειακά την διαφορά μεταξύ των δύο αυτών επιπέδων. Εξαιτίας του ότι η

εκπομπή αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς καμία εξωτερική παρέμβαση, η διαδικασία ονομάζεται αυθόρμητη εκπομπή. [45]

Περνώντας τώρα στην διαδικασία της εξαναγκασμένης εκπομπής, σε υποτιθέμενο σύστημα μορίων κάποια από αυτά βρίσκονται ήδη σε διεγερμένη κατάσταση. Στο σύστημα προσπίπτει ακτίνα φωτός με συχνότητα τέτοια ώστε η ενέργεια του φωτονίου να καλύπτει το χάσμα μεταξύ της διεγερμένης κατάστασης και κάποιου επιπέδου χαμηλότερης ενέργειας. Στην περίπτωση αυτή, κάθε μόριο πέφτει στο χαμηλότερο ενεργειακά επίπεδο εκπέμποντας φωτόνιο ίδιας συχνότητας με αυτή της αρχικής προσπίπτουσας ακτίνας φωτός. Η πιθανότητα εκπομπής ενισχύεται εάν είναι παρόντα και άλλα φωτόνια. Επίσης, η εκπομπή πραγματοποιείται κυρίως στην κατεύθυνση της προσπίπτουσας ακτίνας. Όταν η ακτίνα δεν υφίσταται, η παραπάνω εκπομπή έρχεται σε αντιπαράθεση με τις εντελώς τυχαίες κατευθύνσεις οι οποίες χαρακτηρίζουν την αυθόρμητη εκπομπή. Αυτού του τύπου η εκπομπή είναι γνωστή ως εξαναγκασμένη εκπομπή: είναι η εκπομπή η οποία πραγματοποιείται (εξαναγκάζεται) από άλλα φωτόνια κατάλληλης συχνότητας. Στην αρχή της εξαναγκασμένης εκπομπής στηρίζεται η λειτουργία της συσκευής laser. [45]

Η πρώτη απαίτηση για την δημιουργία της ακτίνας laser είναι το κατάλληλο υλικό στο οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί εξαναγκασμένη εκπομπή. Ένα τέτοιο υλικό είναι, όπως αναφέρθηκε και πιο πριν, το ενεργό μέσο. Βέβαια, απαιτείται ένα εξωτερικό κίνητρο έτσι ώστε να προωθηθούν κάποια άτομα ή μόρια στο μέσο, τα οποία είναι ήδη κατάλληλα διεγερμένα και από τα οποία μπορεί να ξεκινήσει εκπομπή φωτός. Συνεπώς, το ενεργό μέσο μπορεί να διεγερθεί και να αποδιεγερθεί εκπέμποντας φωτόνια. Δεν απαιτείται να εφαρμοστεί κάποια επιπλέον ακτίνα φωτός ώστε να πραγματοποιηθεί εξαναγκασμένη εκπομπή. Από την στιγμή που κάποια μόρια εξέπεμψαν φως μέσω αυθόρμητης εκπομπής, τα παραγόμενα φωτόνια μπορούν να προκαλέσουν εκπομπή από άλλα διεγερμένα μόρια. Παρόλα αυτά, ένα απλό πέρασμα των φωτονίων από το ενεργό μέσο δεν επαρκεί για να ξεκινήσει η εξαναγκασμένη εκπομπή, δεδομένου ότι ο ρυθμός της εξαναγκασμένης εκπομπής είναι ανάλογος της αρχικής έντασης, η οποία δεν μπορεί να είναι πολύ μεγάλη. Για τον λόγο αυτό, κρίνεται απαραίτητο η παραπάνω διαδικασία να πραγματοποιηθεί μέσα σε μια οπτική κοιλότητα ή όπως αναφέρθηκε νωρίτερα σε ένα αντηχείο. Με τον τρόπο αυτό η ένταση του φωτός αυξάνεται ύστερα από κάθε εγκάρσια διάβαση με την βοήθεια των περαιτέρω εξαναγκασμένων εκπομπών. Στην πράξη αυτό επιτυγχάνεται τοποθετώντας τα δύο παράλληλα κάτοπτρα στα δύο άκρα του ενεργού μέσου έτσι ώστε να παγιδευτεί το φως που εκπέμπεται σε κατεύθυνση κάθετη στα κάτοπτρα. Στην συνέχεια μέσω των επαναληπτικών συγκρούσεων σε αυτά, η ένταση του φωτός αυξάνεται συνεχώς. Είναι προφανές, πως τα φωτόνια τα οποία εκπέμπονται αυθόρμητα σε οποιαδήποτε άλλη κατεύθυνση πλην της επιθυμητής φεύγουν μακριά από το ενεργό μέσο και η συμμετοχή τους στην διαδικασία είναι μηδενική. [45]

4.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ LASER

Συνοπτικά τα χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας του laser τα οποία το έχουν καταστήσει ευρέως διαδεδομένο σε πολλές σύγχρονες εφαρμογές είναι [44]:

α) **Μονοχρωματικότητα:** Καμία φωτεινή πηγή δεν δίνει απόλυτα μονοχρωματικό φως, τα laser όμως παρέχουν την καλύτερη δυνατή προσέγγιση προς το ιδανικό μονοχρωματικό φως. Η ακτινοβολία στην έξοδο ενός laser δεν έχει στην πραγματικότητα ένα σαφώς καθορισμένο μήκος κύματος, αλλά χαρακτηρίζεται από ένα φάσμα μηκών κύματος που παρουσιάζει ένα κεντρικό μέγιστο και ακολουθεί μια κατανομή Gauss.

β) **Κατευθυντικότητα:** Κριτήριο για την κατευθυντικότητα της δέσμης είναι το λεγόμενο «άνοιγμά» της, που στην πράξη είναι το διπλάσιο της γωνίας που σχηματίζει η εξωτερική ακτίνα της δέσμης, με την κεντρική ακτίνα. Συνηθίζεται να εκφράζεται σε mrad.

γ) **Λαμπρότητα:** Τα laser είναι πηγές μεγάλης λαμπρότητας και έντασης ακτινοβολίας. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η λαμπρότητα της δέσμης ενός laser He – Ne, που έχει ισχύ 1 mWatt είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από τη λαμπρότητα του ήλιου (τουλάχιστον 100 φορές).

δ) **Συμφωνία:** Τα laser παρουσιάζουν τον υψηλότερο δυνατό βαθμό συμφωνίας από οποιαδήποτε άλλη φωτεινή πηγή. Αν μία πηγή φωτός είναι τελείως σύμφωνη και στο χώρο και στο χρόνο, υπάρχει απόλυτη και σταθερή συσχέτιση μεταξύ των μεταβολών του ηλεκτρικού πεδίου της φωτεινής ακτινοβολίας σε ένα σημείο του χώρου, με αυτές σε κάθε άλλο σημείο του. Αν η μεταβολή αυτή του ηλεκτρικού πεδίου μετρηθεί και στα δύο σημεία αυτά, μπορεί να πει κανείς με μεγάλη βεβαιότητα σε κάθε επόμενη χρονική στιγμή τι κάνει το ηλεκτρικό πεδίο σε ένα δεύτερο σημείο, απλώς και μόνο μετρώντας το πεδίο στο πρώτο σημείο.

ε) **Πόλωση:** Το φως των ηλεκτρικών λαμπτήρων, των λαμπτήρων φθορισμού, του ήλιου και πολλών άλλων φωτεινών πηγών συμπεριφέρεται γενικά σαν «μη πολωμένο» ή «μερικά πολωμένο». Αντίθετα, πολλά laser παράγουν πολωμένο φως, είτε λόγω της γεωμετρίας του ενεργού υλικού τους, είτε επειδή έχουν προστεθεί οπτικά πολωτικά στοιχεία στο οπτικό αντηχείο τους.

4.4 ΕΙΔΗ LASER

Όσον αφορά τη λειτουργία, το είδος των συσκευών laser είναι ευρύ. Το ενεργό μέσο, δηλαδή το υλικό από το οποίο παράγεται η ακτίνα, μπορεί να είναι αέριο, υγρό, γυαλί, κρυσταλλικό στερεό ή ημιαγωγός. Δεν παράγουν όλες οι κεφαλές laser ακτίνα στενής διαμέτρου, μονοχρωματικού και συναφούς φωτός. Ένα laser ημιαγωγού (semiconductor) για παράδειγμα, παράγει ακτίνα η οποία εκτείνεται σε γωνία της τάξεως από 20 έως 400. Ένα laser βαφής (dye laser) εκπέμπει ακτίνα σε ένα εύρος συχνοτήτων ενώ το προφίλ της ακτίνας εξαρτάται από την εκάστοτε οπτική διάταξη που χρησιμοποιείται. Το εύρος της ισχύος μιας συνεχούς ακτίνας laser κυμαίνεται από μερικά milliwatt (mW) έως την τάξη των 20 kilowatt (kW) στα κοινά laser και μέχρι περίπου το 1 megawatt (MW) σε συσκευές που χρησιμοποιούνται για στρατιωτικούς σκοπούς. [44]

Στον Πίνακα 6 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι κυριότερες πηγές laser με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 6

Ενεργό υλικό	Περιέχον υλικό	Μήκος κύματος	Συνήθης τρόπος λειτουργίας
Cr ⁺³	Al ₂ O ₃ (ρουβίδιο)	694 nm	Παλμωτός, μετατρεπόμενου - Q
Nd ⁺³	Γυαλί	1064 nm	Παλμωτός, μετατρεπόμενου – Q, εγκλειδωμένου ρυθμού
Nd ⁺³	YAG	1064 nm	Συνεχής, επαναλαμβανόμενος παλμωτός, εγκλειδωμένου ρυθμού
Ne	He	633 nm, 1150 και 3390 nm	Συνεχής
Cd	He	325 και 442 nm	Συνεχής
CO ₂	---	10.6 μm	Συνεχής, μετατρεπόμενου-Q, επαναλαμβανόμενος
Ar ⁺	---	488 και 515 nm	Συνεχής, παλμωτός, εγκλειδωμένου ρυθμού
Kr ⁺	---	647 nm	Παλμωτός, συνεχής
GaAs	GaAs υπόστρωμα	840 nm	Παλμωτός, συνεχής
GaAlAs	GaAs	850 nm	Παλμωτός, συνεχής
GaP	GaAs	550-560 nm	Παλμωτός, συνεχής
GaInAsP	InP	900-1700 nm	Παλμωτός, συνεχής
Ροδαμίνη 6G	Αιθανόλη, μεθανόλη, νερό	570-610 nm	Παλμωτός (μικρής διάρκειας), συνεχής, εγκλειδωμένου ρυθμού
Φθορίζουσα χρωστική νατρίου	Αιθανόλη, νερό	530-560 nm	Παλμωτός (μικρής διάρκειας)
Ατμοί νερού	---	119 nm	Παλμωτός, συνεχής
HCN	---	373 και 377 μm	Παλμωτός, συνεχής
HF, DF	---	3-5 μm	Παλμωτός
N ₂	---	337 nm	Παλμωτός

Σύμφωνα με τον τρόπο διέγερσης του ενεργού μέσου, τα laser κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες [44]:

Laser οπτικής άντλησης: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα laser στερεού, με βασικούς εκπροσώπους τα laser Ruby, Nd:YAG και Nd:Glass. Βασικό τους χαρακτηριστικό είναι ότι η αναστροφή των πληθυσμών επιτυγχάνεται με την διαδικασία της οπτικής άντλησης, δηλαδή τον έντονο φωτισμό του ενεργού μέσου. Άλλα χαρακτηριστικά της κατηγορίας αυτής των laser είναι η υψηλή ισχύς εξόδου τους, συνήθως της τάξης των MWatt σε παλμική λειτουργία και η δυνατότητα παραγωγής παλμών μικρής χρονικής διάρκειας, της τάξης των nsecs ή ακόμα και psecs.

Laser ηλεκτρικής εκκένωσης: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα laser των ατομικών, μοριακών και ιοντικών αερίων. Μπορούν να λειτουργήσουν συνεχώς ή παλμικά. Η περιοχή εκπομπής τους αρχίζει από το υπεριώδες και φθάνει μέχρι το μακρουπέρυθρο.

Χημικά laser: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα laser της σειράς του HF, (HF, DF, HCl, DCl, HBr, DBr) και το CO₂. Η αναστροφή των πληθυσμών στην περίπτωση αυτή είναι το άμεσο ή έμμεσο αποτέλεσμα μιας σειράς εξώθερμων χημικών αντιδράσεων του τύπου: $A+BC \rightarrow AB+C + \text{ενέργεια}$.

Laser δέσμης ηλεκτρονίων: Σε αυτά τα laser, τα διάσπαρτα ηλεκτρόνια της κλασικής ηλεκτρικής εκκένωσης, έχουν αντικατασταθεί από μια κατευθυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας.

Laser διεγερμένων διμερών: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα laser ArF, KrF, XeCl και XeF και όλα εκπέμπουν στην περιοχή του υπεριώδους.

Laser φωτολυτικής άντλησης: Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται μια λυχνία φλας για να διασπάσει ένα χημικό δεσμό και να δημιουργήσει το διεγερμένο ενεργό μέσο. Το πιο γνωστό laser της κατηγορίας αυτής είναι το laser ιωδίου, που εκπέμπει στα 1,315μm.

Laser που διεγείρονται από άλλα laser: Η εξωτερική πηγή άντλησης εδώ είναι ένα άλλο laser. Τα συστήματα αυτά παράγουν γραμμές laser στο μακρουπέρυθρο και συγκεκριμένα σε μήκη κύματος από 20 έως 2.000 μm, όταν γίνεται χρήση αντλίας laser υπερύθρου.

Laser ημιαγωγών: Είναι τα πιο μικρά σε διαστάσεις laser και παράγονται μαζικά με μεθόδους κατασκευής διόδων και τρανζίστορς. Λόγω του μικρού τους μεγέθους και της υψηλής απόδοσής τους είναι οι πιο κατάλληλες πηγές για συστήματα τηλεπικοινωνιών και οπτικών ινών.

4.5 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ LASER

Οι οπτικές φασματοσκοπικές τεχνικές έχουν ως αρχή ότι το ιδιαίτερο οπτικό φάσμα κάθε δείγματος παρέχει πληροφορίες για τη λειτουργική και δομική του κατάσταση. Έτσι, οι αντίστοιχες τροποποιήσεις των οπτικών σημάτων διαμορφώνουν τα φασματικά «δακτυλικά αποτυπώματα». Για την οπτική αναγνώριση των ρυπαντών χρησιμοποιείται ένας αριθμός από τεχνικές φασματοσκοπίας με laser [46], [47]:

α) Φασματοσκοπία του laser επαγόμενου φθορισμού (Laser Induced Fluorescence Spectroscopy, LIF)

Η τεχνική αυτή έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να επιτρέπει απευθείας μελέτες. Επιπλέον, είναι αρκετά ευαίσθητη, μειώνοντας έτσι το χρόνο εφαρμογής και επομένως το χρόνο εξέτασης.

β) Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Diffused Reflection Spectroscopy)

Η ελαστική φασματοσκοπία σκέδασης περιλαμβάνει, στον ευρύτερο καθορισμό της, όλους τους τύπους τεχνικών ανάκλασης και διαπερατότητας υιοθετώντας το ελαστικά σκεδαζόμενο φως.

γ) Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία Raman είναι ειδική φασματοσκοπική τεχνική που εφαρμόζεται για την έρευνα και μελέτη στοιχείων και πληροφοριών που αφορούν τη δομή των μορίων, των ιόντων όπως επίσης και των κρυστάλλων. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατός ο χαρακτηρισμός των μορίων διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων των οργανικών χημικών ουσιών. Επίσης, η τεχνική αυτή εφαρμόζεται παράλληλα ή και εναλλακτικά με τη φασματοσκοπία υπερύθρου. Τα μήκη κύματος των φωτονίων της συχνότητας μετατόπισης κατά Raman περιέχουν πληροφορίες σχετικά με το είδος των μορίων του δείγματος.

δ) Φασματοσκοπία υπερύθρου (Infrared Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως. Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή του μορίου, που μελετάται, δημιουργώντας δονήσεις. Οι δονήσεις αυτές, που εμφανίζονται σε ένα φάσμα υπερύθρου, μπορούν να δώσουν την ταυτότητα των χημικών ειδών που υπάρχουν στο δείγμα. Συνήθως μετράται η απορρόφηση του φωτός από το δείγμα σε σχέση με τη συχνότητα, η οποία εκφράζεται από το νόμο των Beer - Lambert. Οι φασματοσκοπίες Raman και υπερύθρου παρέχουν συγκριτικά περισσότερες πληροφορίες για τα μόρια που περιέχονται στο υπό εξέταση δείγμα.

4.6 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΤΟΥ LASER ΕΠΑΓΟΜΕΝΟΥ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (LIF)

Η φασματοσκοπία του laser επαγόμενου φθορισμού (Laser Induced Fluorescence, LIF) θα αναλυθεί ξεχωριστά από τις υπόλοιπες μεθόδους εφαρμογών των laser επειδή είναι αυτή που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Η μέθοδος του laser επαγόμενου φθορισμού χρησιμοποιεί την ιδιότητα των μορίων να απορροφούν φωτόνια σε συγκεκριμένα μήκη κύματος τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα και έπειτα εκπέμπουν φωτόνια επιστρέφοντας σε χαμηλότερα επίπεδα. Η μέθοδος LIF είναι μια ανελαστική διαδικασία σκέδασης. Τα φωτόνια που εκπέμπονται από τον ανιχνευτή έχουν διαφορετικό μήκος κύματος από την πηγή διέγερσης. Κατά συνέπεια, τα προβλήματα της σκέδασης από μολυσμένα σωματίδια μπορούν να ελαχιστοποιηθούν

τοποθετώντας ένα φίλτρο στο οπτικό σύστημα το οποίο επιτρέπει να περάσει το μήκος κύματος του φθορισμού αλλά όχι αυτό της εκπομπής. [46]

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούν laser έχουν βρει μεγάλη απήχηση στις έρευνες της μηχανικής των ρευστών. Η τεχνική LIF επιτρέπει την μέτρηση των φυσικών (πίεση, θερμοκρασία) και χημικών (συγκέντρωση) παραμέτρων από μακρινή απόσταση. Η τεχνική αυτή δίνει μια καθιερωμένη, εκλεκτική και ευαίσθητη προσέγγιση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης σε μη δραστικά συστήματα χωρίς να επηρεάζει το σύστημα που μελετάται. Είναι μια ακολουθία από μόρια ή άτομα τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις, μετά την απορρόφηση του laser, με αυθόρμητη εκπομπή φθορισμού. Οι φασματικές περιοχές απορρόφησης είναι διακριτές, αφού οι ενεργειακές καταστάσεις των μορίων και των ατόμων είναι κβαντισμένες. Συνήθως, ο φθορισμός συμβαίνει σε μήκη κύματος μεγαλύτερα ή ίσα με το μήκος κύματος του laser. Έτσι, η τεχνική LIF προσφέρει τη δυνατότητα να ερευνώνται τα είδη που θέλουμε απλά και μόνο επιλέγοντας το κατάλληλο μήκος κύματος. [46], [47], [51]

Η τεχνική LIF είναι μια διαδικασία απορρόφησης και μετατροπής του μήκους κύματος. Η πρώτη επιτυχής προσπάθεια για απεικόνιση φθορισμού αναφέρεται ότι ήταν το 1982, έτος που σηματοδότησε την αρχή για την εξέλιξη της σε μια πολύ ισχυρή μη – παρεισφορητική τεχνική. Χρησιμοποιείται ευρέως για οπτικές μετρήσεις σε στερεά, υγρά και αέρια και έχει τη δυνατότητα να συνδυαστεί και με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους για καλύτερα αποτελέσματα. [47], [48]

Εκτός όμως από τα πολλά πλεονεκτήματα, υπάρχουν και μερικά μειονεκτήματα κατά τη χρήση της τεχνικής αυτής. Ένα από αυτά είναι ότι πρέπει να χρησιμοποιηθεί ο κατάλληλος ανιχνευτής. Οι περισσότεροι παράγουν πολύ καλό σήμα φθορισμού και είναι κατάλληλοι για χρήση σε θερμοκρασία δωματίου αλλά είναι τοξικοί, όπως για παράδειγμα οι ανιχνευτές ιωδίου, NO, NO₂. Τα υγρά τα οποία βρίσκονται σε θερμοκρασία δωματίου έχουν και πολύ υψηλές πιέσεις και δίνουν και πολύ ισχυρά σήματα φθορισμού και φωσφορισμού στο ορατό φάσμα. [51]

Οι μετρήσεις βασίζονται στον φυσικό φθορισμό των μορίων και των ατόμων. Δεδομένου ότι ο φθορισμός εμφανίζεται σε ασθενή πληθυσμιακά ενεργειακά επίπεδα, το σήμα είναι όσο ασθενές είναι και η πυκνότητα των πληθυσμών. Η δράση της διαδικασίας της επαγωγής είναι να προωθήσει όσο μεγαλύτερο αριθμό σωματιδίων, μορίων ή ατόμων, από τα πυκνά πληθυσμιακά ενεργειακά επίπεδα στα διεγερμένα, με αποτέλεσμα η επόμενη εκπομπή ακτινοβολίας από τον φθορισμό να ανιχνεύεται πάρα πολύ εύκολα.

Τα lasers που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως παλμικά (Q – switched Nd:YAG - pumped dye lasers). Στα περισσότερα πειράματα, αυτά τα laser έχουν πολύ μικρή διάρκεια παλμού (μικρότερη περίπου από 30ns).

Υπάρχουν μερικά βασικά κριτήρια που πρέπει πάντοτε να ικανοποιούνται για να διεξάγονται σωστά οι μετρήσεις φθορισμού σε συγκεκριμένα μόρια.

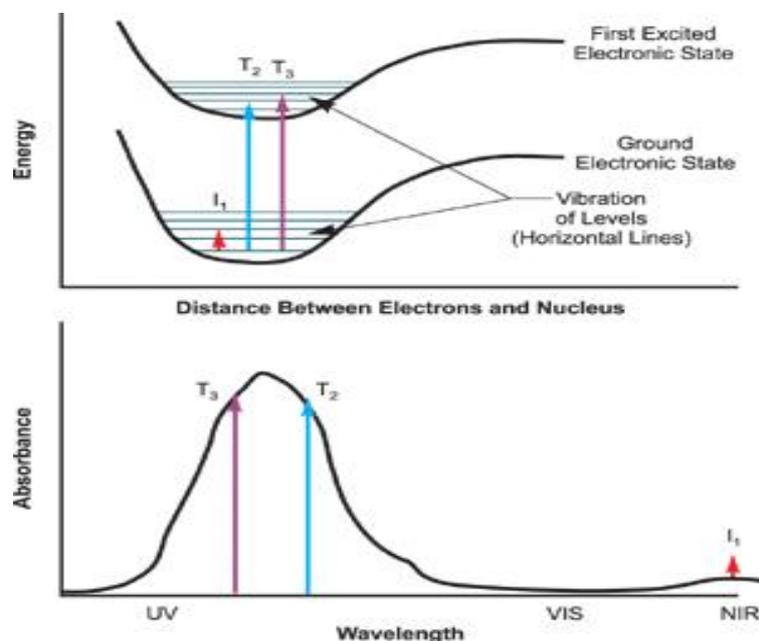
- 1) Πρέπει να είναι γνωστό το φάσμα εκπομπής των μορίων.
- 2) Το μήκος κύματος απορρόφησης των μορίων πρέπει να είναι προσιτό στην πηγή του laser.

- 3) Το ποσοστό της ακτινοβολίας της διεγερμένης κατάστασης πρέπει να είναι γνωστό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ισχύς του φθορισμού είναι ανάλογη με αυτό το ποσοστό.

Όλες οι μέθοδοι LIF βασίζονται στη διέγερση από το laser η οποία ακολουθείται από εκπομπή φυσικού φθορισμού από τα σωματίδια και διακρίνονται σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά των πραγματικών διαδικασιών μετάβασης. [51]

4.6.1 Βασική αρχή της μεθόδου

Στη μέθοδο LIF το μόριο απορροφά ένα φωτόνιο από την αρχική προσπίπτουσα ακτινοβολία του laser. Τότε, η ενέργειά του είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο ενεργειακών επιπέδων, του αρχικού στη θεμελιώδη κατάσταση και ενός στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.4 που ακολουθεί [51]:

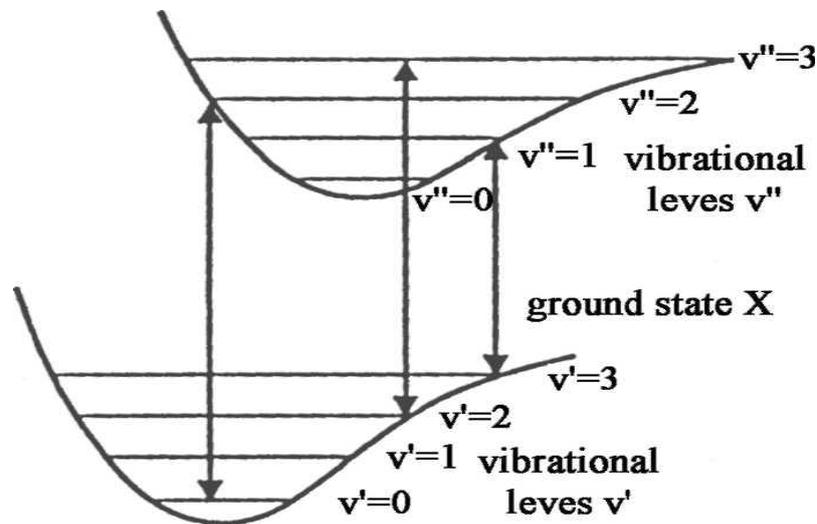


Εικόνα 4.4: Ενεργειακές καταστάσεις ενός διατομικού μορίου [51]

Εφόσον οι ενεργειακές διαφορές είναι διακριτές και συγκεκριμένες για κάθε είδος, η συχνότητα του laser που θα επιλεγεί πρέπει να είναι σε συμφωνία με το μόριο που εξετάζεται. Οι καταστάσεις των ανώτερων ενεργειακών επιπέδων είναι μετασταθείς με χαρακτηριστικό χρόνο ζωής περίπου 10^{-5} έως 10^{-10} s. Έτσι, αμέσως μετά την μετάβαση στην ανώτερη ενεργειακή στάθμη το διεγερμένο φωτόνιο επιστρέφει πάλι στη σταθερή του κατάσταση.

Οι μεταβάσεις των φωτονίων από τα ανώτερα ενεργειακά επίπεδα στα θεμελιώδη δεν συνοδεύονται πάντοτε από ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας καθώς οι μεταβάσεις αυτές μπορούν να προκληθούν από τις συγκρούσεις των φωτονίων με άλλα μόρια. Η μέθοδος LIF, όπως τονίστηκε και παραπάνω, είναι μια αρκετά σημαντική τεχνική για την μέτρηση της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας καθώς το σήμα που λαμβάνεται είναι 5 με 15 φορές ισχυρότερο από αυτό των σκεδάσεων Rayleigh και Raman. [51]

Στο παρακάτω σχήμα (εικόνα 4.5) παρουσιάζονται δύο ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα μαζί με τα παλμικά τους επίπεδα. Γενικά, το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο (X) θεωρείται ως η θεμελιώδης κατάσταση, ενώ το ανώτερο (A) ως η πρώτη διεγερμένη κατάσταση.

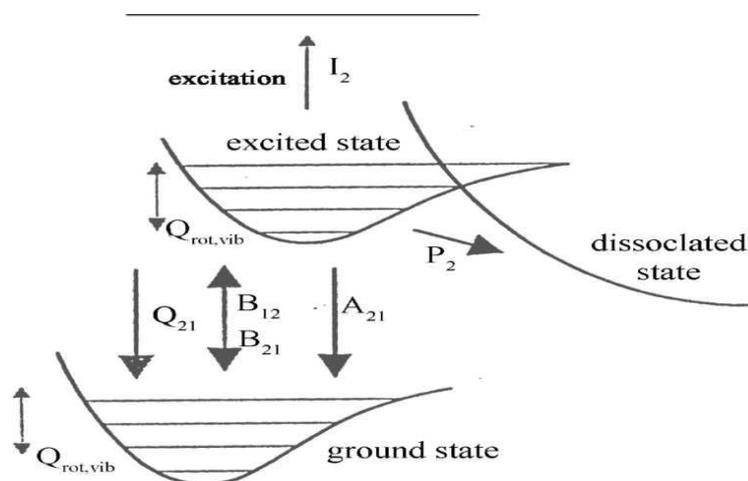


Εικόνα 4.5: Ενεργειακό διάγραμμα των ηλεκτρονικών και δονητικών επιπέδων

Γενικά, ο φθορισμός είναι η μετάβαση από ένα ανώτερο σε ένα κατώτερο ενεργειακό επίπεδο με ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου. Η ενέργεια του φωτονίου είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο επιπέδων, όπου σύμφωνα με τον νόμο του Planck [47]:

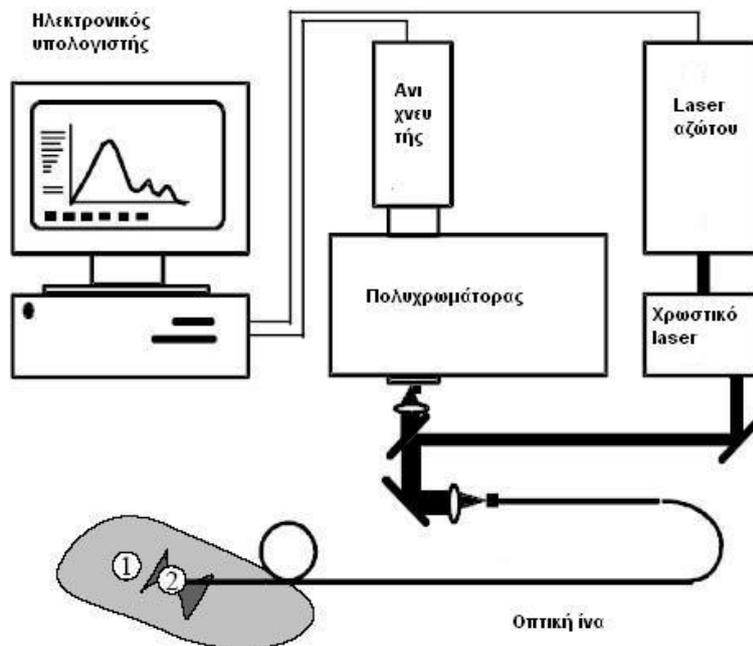
$$E = h \cdot \nu \quad (\text{Σχήμα 4.3})$$

Αυτή η ενέργεια είναι ανάλογη με τη συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Οι μεταβάσεις που πραγματοποιούνται ενδιάμεσα στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση γίνονται με μικρές ενεργειακές διαφορές και έτσι εμφανίζονται στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Για τα μόρια που βρίσκονται στις διεγερμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις υπάρχουν πολλές πιθανές διεργασίες που μπορούν να συμβούν, οι οποίες παρουσιάζονται στην εικόνα 4.6:



Εικόνα 4.6: Πιθανές διαδικασίες ενός μορίου της ανώτερης ενεργειακής στάθμης

Μία τυπική πειραματική διάταξη της τεχνικής LIF αποτελείται από μία φωτεινή πηγή, από φακούς και/ή οπτικές ίνες για την μετάδοση, εστίαση και συλλογή του φωτός στο δείγμα, από ένα φασματογράφο ή φασματόμετρο, έναν ευαίσθητο ανιχνευτή και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, εξοπλισμένο με κατάλληλο λογισμικό, για την εμφάνιση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Η ένταση του σήματος φθορισμού καταγράφεται σε μια σειρά μηκών κύματος, από τα όρια του υπεριώδους έως τα 900 nm συνήθως, και δίνεται με τη μορφή φάσματος, σε συνθήκες πραγματικού χρόνου. Μία τυπική πειραματική διάταξη φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί [51]:



Εικόνα 4.7: Πειραματική διάταξη LIF [51]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αρχικός στόχος της έρευνάς μας ήταν η σχεδίαση και ανάπτυξη μιας πειραματικής διάταξης με δυνατότητα φορητότητας για την ανίχνευση και μελέτη διαφόρων ρυπαντικών ουσιών (χλωροφύλλη, διαλυμένες οργανικές ουσίες, πετρελαιοειδή κ.ά) που περιέχονται σε φυσικά ύδατα με τη μέθοδο του επαγόμενου φθορισμού που προκαλείται από ακτινοβολία laser (Laser Induced Fluorescence – LIF).

Τα πειράματα, οι μετρήσεις και η ανάλυσή τους πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο «Ανάπτυξη Laser και Εφαρμογές τους», του τομέα Φυσικής το οποίο στεγάζεται στο κτήριο φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.



Εικόνα 5.1: Μία άποψη του εργαστηρίου του Τομέα Φυσικής ΕΜΠ

Η καταγραφή των φασμάτων φθορισμού κοινών ρυπαντικών ουσιών, όπως των παραγώγων του πετρελαίου, άλλων ελαίων όπως το μαγειρικό λάδι, χλωροφύλλης και διαφόρων διαλυμένων οργανικών ουσιών, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε περαιτέρω έρευνες αφού η ταύτιση ή η ικανοποιητική ομοιότητά τους με το φάσμα φθορισμού δείγματος νερού από κάποια πηγή θα πιστοποιούσε την παρουσία και ίσως την περιεκτικότητα του δείγματος σε κάποιον ή κάποιους από τους παραπάνω ρυπαντές.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η περιγραφή και η ανάλυση των δύο πειραματικών διατάξεων που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια της έρευνας, καθώς όπως θα γίνει αντιληπτό στη συνέχεια η αρχική φορητή διάταξη δεν ήταν ικανή να αποδώσει φάσματα φθορισμού στα υγρά δείγματα πετρελαίου και παραγώγων του.

5.2 Η ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕ ΤΗ ΛΥΧΝΙΑ XENON

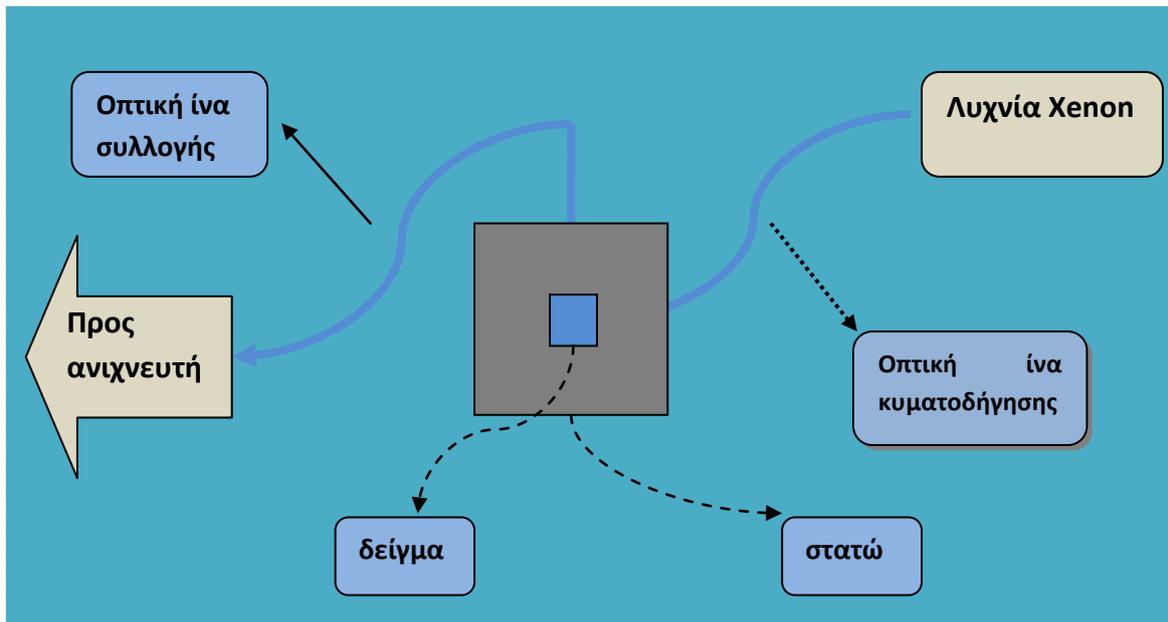
Η πρώτη διάταξη που αναπτύχθηκε για το σκοπό της εργασίας αυτής περιλαμβάνει μια φωτεινή πηγή για την ακτινοβολία του δείγματος, το σύστημα υποδοχής της κυβέτας με το υγρό δείγμα, τον αγωγό διοχέτευσης της παραγόμενης ακτινοβολίας φθορισμού από το δείγμα, το φασματοφωτόμετρο για την ανίχνευση του επαγόμενου φθορισμού και την ψηφιοποίηση του λαμβανόμενου ηλεκτρικού σήματος και τέλος, μια μονάδα καταγραφής του σήματος από ηλεκτρονικό υπολογιστή με χρήση κατάλληλου λογισμικού.

Στην προσπάθειά μας να επιτύχουμε τον αρχικό μας στόχο, την σχεδίαση δηλαδή και ανάπτυξη μιας πειραματικής διάταξης που θα επέτρεπε την φορητότητα και τη διεξαγωγή των μετρήσεων σε πραγματικό χρόνο, ως μέσο διέγερσης των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η λυχνία Xenon (PX-2 Pulsed Xenon Lamp της Ocean Optics).

Αρχικά ελέγξαμε την αξιοπιστία της συγκεκριμένης διάταξης με στερεά δείγματα (κομμάτια χαρτιού fluo) τα οποία γνωρίζαμε εκ των προτέρων ότι φθορίζουν. Για τη μέτρηση του φάσματος φθορισμού στερεών δειγμάτων η παλμική ακτινοβολία της λάμπας μεταφέρεται μέσω καναλιού κυματοδότησης μιας διπλής οπτικής ίνας στο δείγμα. Το δείγμα το οποίο περιέχει πλούσιες φθοροφόρες ουσίες διεγείρεται και στη συνέχεια φθορίζει. Η ακτινοβολία του δείγματος συλλέγεται από την ίδια απόληξη της οπτικής ίνας και οδηγείται μέσω ενός δεύτερου καναλιού σε ένα φασματοφωτόμετρο (USB4000FL της Ocean Optics) για τη μετατροπή του οπτικού σήματος σε ηλεκτρικό. Το φασματοφωτόμετρο είναι συνδεδεμένο με Η/Υ όπου το φάσμα φθορισμού του δείγματος μπορεί να αναλυθεί με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού.

Για την ανάλυση όμως του φάσματος φθορισμού υγρών δειγμάτων η παραπάνω διάταξη απαιτούσε την παρουσία ενός στατώ στήριξης της κυβέτας που εμπεριέχει το υγρό δείγμα, ενώ η διπλή οπτική ίνα αντικαταστάθηκε από δύο ξεχωριστές ίνες, μία ίνα κυματοδότησης για την μεταφορά της ακτινοβολίας της λυχνίας στο δείγμα και μία ίνα συλλογής για τη καταγραφή του σήματος φθορισμού του δείγματος από τον ανιχνευτή (φασματοφωτόμετρο). Η οπτική ίνα συλλογής, που εφαρμόζει σε ειδική θέση στο στατώ, έχει τοποθετηθεί σε γωνία 90° έτσι ώστε να εξασφαλισθεί η λήψη της ακτινοβολίας φθορισμού από το δείγμα και να αποκλεισθεί η ακτινοβολία της λυχνίας. Αν οι οπτικές ίνες είχαν τοποθετηθεί σε γωνία 180° , η ίνα συλλογής θα μετέφερε στον ανιχνευτή την διαθλώμενη ακτινοβολία μαζί με τον φθορισμό. Σε μια τέτοια περίπτωση το φάσμα που θα καταγραφόταν θα αντιστοιχούσε κυρίως στο φάσμα εκπομπής της λυχνίας καθώς και το φάσμα φθορισμού, ως πολύ ασθενέστερο, θα χανόταν.

Ένα απλοποιημένο σχήμα της πειραματικής διάταξης όπου ως μέσο διέγερσης των υγρών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η λυχνία Xenon φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί:



Σχήμα 5.1: Η πειραματική διάταξη με τη λυχνία Xenon. Η οπτική ίνα συλλογής είναι τοποθετημένη στις 90° έτσι ώστε να αποφευχθεί η καταγραφή της διαθλώμενης ακτινοβολίας.

Στη συνέχεια ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή των βασικών οργάνων που απαρτίζουν την παραπάνω πειραματική διάταξη.

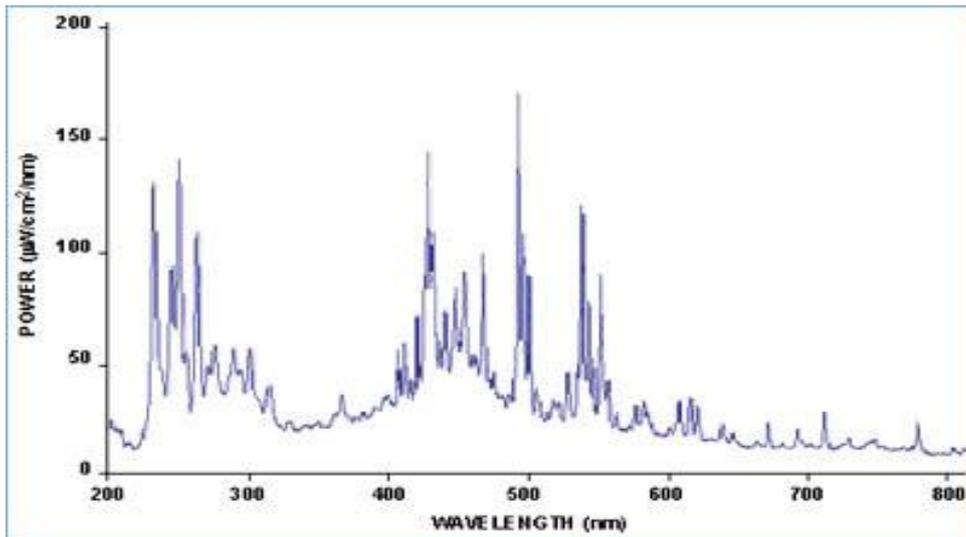
5.2.1 Η λυχνία Xenon



Εικόνα 5.2: Η λυχνία Xenon

Η λυχνία Xenon (PX - 2) [52] εκπέμπει παλμική ακτινοβολία υψηλής λαμπρότητας στο υπεριώδες και το ορατό τμήμα του φάσματος (220 - 750nm). Συστήνεται για εφαρμογές που απαιτούν μέτρηση απορροφητικότητας, ανακλαστικότητας, φθορισμού και φωσφορισμού, ενώ ενδείκνυται για δείγματα που παρουσιάζουν οπτική ή θερμική αστάθεια.

Η λυχνία λειτουργεί σε συχνότητες έως 220 Hz, προσφέρει άριστη σταθερότητα και έχει δύο τρόπους για τον έλεγχο του ποσοστού λάμψης.



Εικόνα 5.3: Το φάσμα εκπομπής της λυχνίας Xenon [52]

Η λάμπα Xe, ανήκει στην κατηγορία των λυχνίων έκλαμψης (flashlamps). Πρόκειται για ένα θάλαμο ηλεκτρικής εκκένωσης σχεδιασμένο να παράγει υψηλής έντασης, διάχυτο λευκό φως για πολύ μικρά χρονικά διαστήματα.

5.2.2 Το φασματόμετρο



Το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε καθ'όλη τη διάρκεια των πειραμάτων μας είναι το USB4000 της Ocean Optics. Είναι μία συσκευή κατασκευασμένη για εργαστηριακές εφαρμογές φασματοσκοπίας φθορισμού. Η υψηλή του ευαισθησία καλύπτει ένα φασματικό εύρος 360-1.000nm.

Το φασματόμετρο είναι ένα όργανο κατασκευασμένο να καταγράφει το φως μιας πηγής με πολύ μεγάλη ακρίβεια και να επιτρέπει την γραφική απεικόνιση των αντίστοιχων μηκών κύματος σε συνάρτηση με την ένταση του φωτός, όταν αυτό συνδεθεί σε Η/Υ με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού. [52]

Το φως που λαμβάνεται από το δείγμα φιλτράρεται από ένα πολύ στενό διάφραγμα και μια λεπτή δέσμη του προσπίπτει σε ένα φράγμα περίθλασης με αποτέλεσμα να αναλυθεί στα συστατικά μήκη κύματος που αποτελούν το φάσμα του δείγματος. Το φάσμα αυτό καθοδηγείται, μέσω ανακλάσεων με σύστημα κατόπτρων, σε ένα CCD (charge-coupled device) όπου γίνεται η καταγραφή του φάσματος. Όταν το φασματόμετρο συνδεθεί με Η/Υ το

CCD στέλνει τα δεδομένα ώστε να προκύψει η γραφική αναπαράσταση του προς ανάλυση φάσματος που λαμβάνεται από το δείγμα.

Στα πειράματα με πηγή διέγερσης τη λυχνία Xe χρησιμοποιήθηκε ένας παλμοδότης (trigger) που συνδέει τη λυχνία με το φασματοφωτόμετρο και κατά συνέπεια τη λυχνία με τον Η/Υ ώστε να είναι δυνατός ο έλεγχος της λειτουργίας της. Ο ρόλος του παλμοδότη είναι ο συγχρονισμός του ανιχνευτή (φασματομέτρο) με τη φωτεινή πηγή. Το φασματομέτρο της Ocean Optics μπορεί να παρακολουθεί την παλμική εκπομπή της πηγής σε πραγματικό χρόνο, οπότε ο ρόλος του παλμοδότη επιτρέπει τον τελικό συντονισμό της πηγής με το πρόγραμμα στον Η/Υ.

5.2.3 Οι οπτικές ίνες

Οι οπτικές ίνες ανάκλασης/οπισθοσκέδασης χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της κατοπτρικής ή της διάχυτης ανάκλασης από μια επιφάνεια καθώς και του φθορισμού που προκύπτει από στερεές επιφάνειες και σκόνες. Συνδέονται με το φασματομέτρο και την πηγή φωτός έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα ικανό σύστημα για τη μέτρηση του φθορισμού.

Στην πειραματική διάταξη με τη λυχνία Xenon το σύστημα οπτικών ινών που χρησιμοποιήθηκε είναι το R600-7-UV-125F της Ocean Optics.



Εικόνα 5.4: Σύστημα οπτικών ινών R600-7-UV-125F της Ocean Optics



Εικόνα 5.5: Σύστημα οπτικών ινών για τη μέτρηση του φθορισμού υγρών δειγμάτων

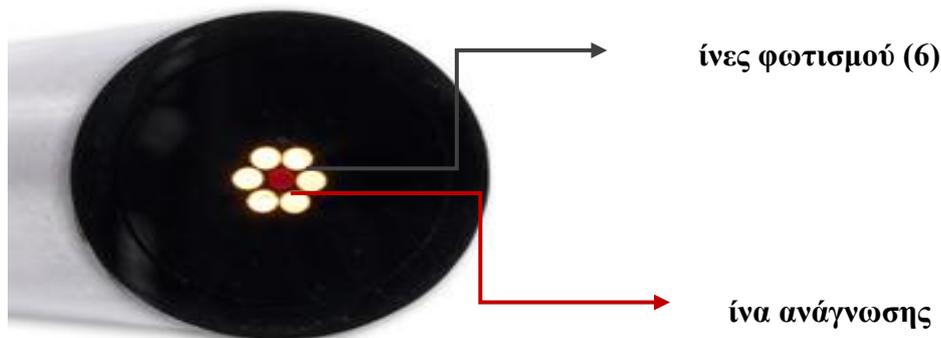
Το χρώμα του 'κολάρου'
αντιστοιχεί στον τύπο της
οπτικής ίνας



Το χρώμα δείχνει την
διάμετρο του πυρήνα της
συναρμολογούμενης ίνας

Το εύρος του μήκους κύματος των φωτεινών δεσμών που μπορούν να διαδοθούν κατά μήκος της είναι 300 – 1.100nm ενώ η διάμετρος του πυρήνα της είναι 600μm.

Διαθέτει τρεις απολήξεις εκ των οποίων η μία συνδέεται με την λυχνία Xenon (μονή ίνα), η άλλη με το φασματοφωτόμετρο (πολλαπλή ίνα), ενώ η τρίτη είναι η ίνα ελέγχου. Η ίνα ελέγχου αποτελείται από μια δεσμίδα επτά ιών διαμέτρου 200μm σε ατσαλένιο περίβλημα, 6 ίνες φωτισμού για την μεταφορά του φωτός της λυχνίας στο δείγμα και μία ίνα ανάγνωσης για την μεταφορά της ακτινοβολίας φθορισμού του δείγματος (ή της οπισθοσκεδαζόμενης ακτινοβολίας), μετά την διέγερσή του από το φως της πηγής, στον ανιχνευτή. [52]



Εικόνα 5.6: Εσωτερικό οπτικής ίνας ελέγχου [52]

Στην πειραματική διάταξη με το *Nd:YAG Laser* το σύστημα οπτικών ινών που χρησιμοποιήθηκε είναι το P600-2-UV-VIS της εταιρείας Ocean Optics.



Εικόνα 5.7: Το σύστημα οπτικών ινών P600-2-UV-VIS της εταιρείας Ocean Optics

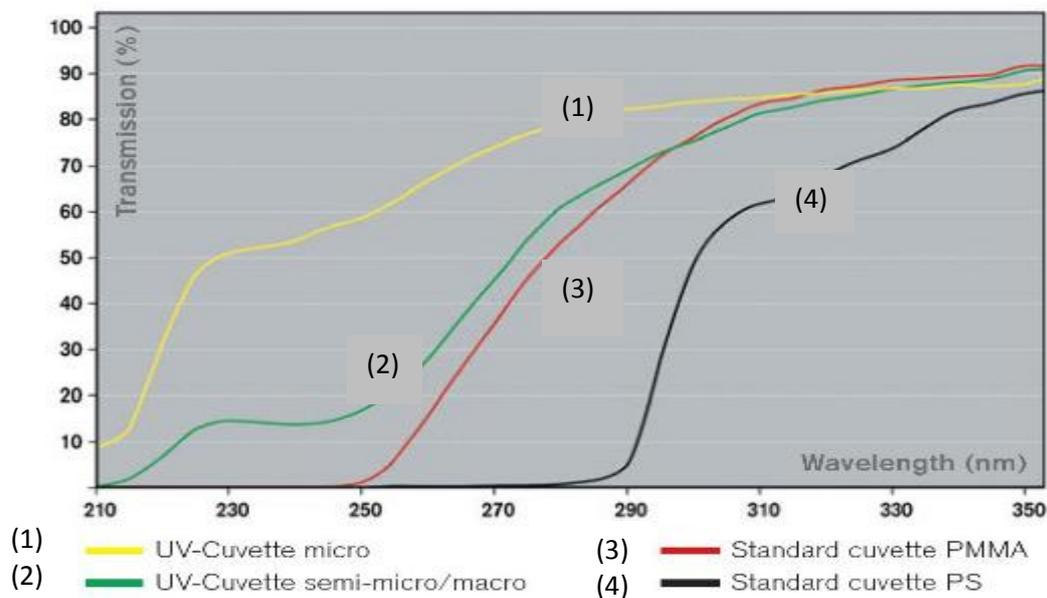
Αυτό το σύστημα οπτικών ινών χρησιμοποιήθηκε στη διάταξη με το *Nd:YAG laser* για την μεταφορά της ακτινοβολίας φθορισμού των δειγμάτων από το στατώ στο φασματοφωτόμετρο. Το εύρος ζώνης της ίνας είναι 300 - 800 nm και η διάμετρος του πυρήνα είναι 600μm. [52]

5.2.4 Κυβέτες υποδοχής υγρών δειγμάτων

Για να ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία, τα υγρά δείγματα που είχαμε συλλέξει για τη μέτρηση του φάσματος φθορισμού τους έπρεπε να τοποθετηθούν σε κατάλληλα δοχεία (κυβέτες) πάνω στο στατώ. Τα δοχεία αυτά έπρεπε να πληρούν κάποιες συγκεκριμένες προδιαγραφές όπως να είναι διαπερατά στο μήκος κύματος που χρησιμοποιούσαμε και να «αντέχουν» (να μην καίγονται) στην ένταση της ακτινοβολίας laser. Για τους λόγους αυτούς επιλέξαμε τις κυβέτες μίας χρήσης της εταιρείας PLASTIBRAND[®], οι οποίες είναι διαπερατές στο UV και η χωρητικότητά τους κυμαίνεται από 1,5 έως 3ml.



Παρακάτω φαίνεται μια γραφική παράσταση του ποσοστού της διάδοσης της ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος που χρησιμοποιείται για τους διάφορους τύπους κυβέτας. Για τις ανάγκες των δικών μας πειραμάτων επιλέχθηκαν οι UV-cuvettes-semi-micro όπου το εύρος της εφαρμογής τους κυμαίνεται από 220 έως 900nm.



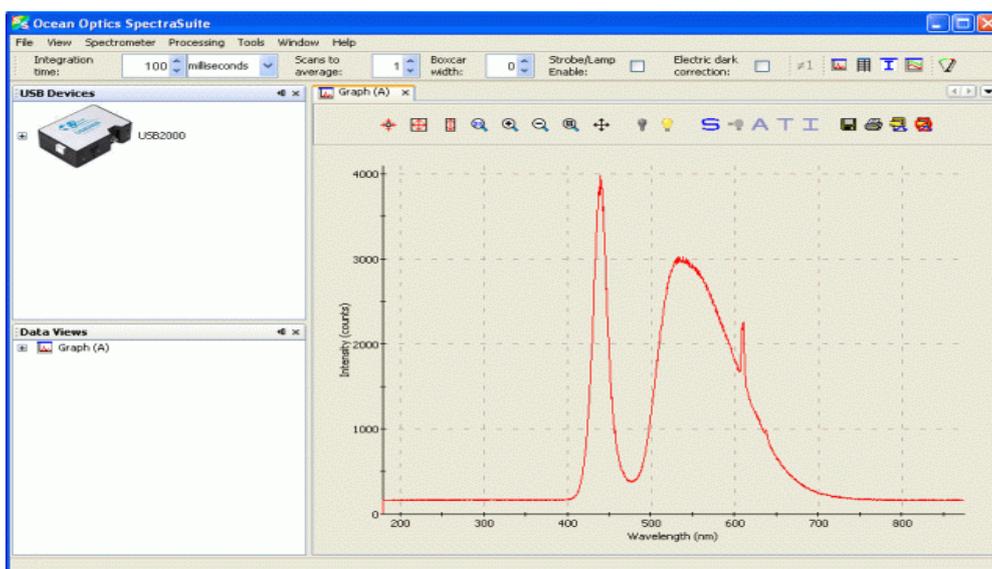
Εικόνα 5.8: Το ποσοστό διάδοσης της ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος για διαφορετικούς τύπους κυβέτας [52]

5.2.5 Καταγραφή φασμάτων φθορισμού με τη χρήση της λυχνίας Xenon

Για να επιβεβαιωθεί η αξιοπιστία της διάταξης αυτής, αρχικά προσπαθήσαμε να πάρουμε φάσματα φθορισμού από στερεά και υγρά δείγματα τα οποία γνωρίζαμε εκ των προτέρων ότι φθορίζουν, για να βαθμονομήσουμε κατά κάποιον τρόπο τη διάταξη.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για να προκύψει φθορισμός από ένα υλικό, θα πρέπει αυτό να διεγερθεί οπτικά με ακτινοβολία μήκους κύματος που να εντάσσεται στην περιοχή εκείνη όπου το υλικό εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση.

Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων για την επεξεργασία των δειγμάτων είναι το SpectraSuite της Ocean Optics. Το SpectraSuite είναι μία πλήρης πλατφόρμα λογισμικού φασματοσκοπίας, βασισμένη στη Java, που λειτουργεί σε Windows, Macintosh και Linux λειτουργικά συστήματα. Το λογισμικό αυτό μπορεί να ελέγξει οποιοδήποτε USB φασματόμετρο και συσκευή της Ocean Optics, όπως επίσης και όργανα άλλων κατασκευαστών με τη χρήση κατάλληλων προγραμμάτων οδήγησης. Παρέχει τη δυνατότητα εκτέλεσης φασματοσκοπικών μετρήσεων (απορρόφηση, ανάκλαση, εκπομπή), τον έλεγχο όλων των παραμέτρων του συστήματος, τη συλλογή και απεικόνιση δεδομένων σε πραγματικό χρόνο όπως επίσης και την άμεση εκτέλεση πειραμάτων παρακολούθησης.



Εικόνα 5.9: Το λογισμικό SpectraSuite – Ένα παράθυρο

Αρχικά θεωρήσαμε χρήσιμη τη ρύθμιση κάποιων βασικών παραμέτρων έτσι ώστε να λάβουμε όσο το δυνατόν ικανοποιητικότερα φάσματα. Οι παράμετροι αυτές θα αναφέρονται ως φάσμα σκοτεινού υποβάθρου (dark spectrum), φάσμα αναφοράς (reference spectrum) και χρόνος ολοκλήρωσης (integration time) και περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω:

Φάσμα σκοτεινού υποβάθρου (dark spectrum): Ο ανιχνευτής ακτινοβολίας που είναι ενσωματωμένος στο φασματοφωτόμετρο παράγει σήμα υποβάθρου ακόμα και όταν δεν προσπίπτει κάποια ακτινοβολία σε αυτόν. Αυτό ονομάζεται ‘μαύρο φάσμα’ (dark spectrum). Είναι χρήσιμο να λάβουμε το φάσμα αυτό έτσι ώστε να μπορεί να αφαιρεθεί από τα δεδομένα μας.

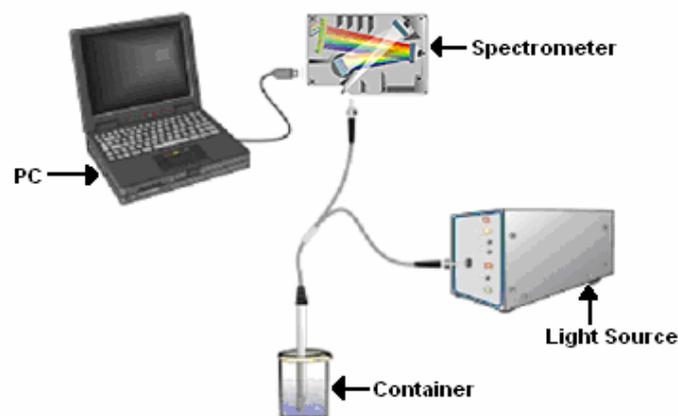
Φάσμα αναφοράς (reference spectrum): Σε ορισμένους τύπους φασματοσκοπίας γίνεται χρήση μίας εξωτερικής πηγής φωτός. Για παράδειγμα, κατά τη φασματοσκοπία διάδοσης, απορρόφησης και ανάκλασης η ακτινοβολία απορροφάται ή ανακλάται από το δείγμα. Είναι πολύ χρήσιμο λοιπόν να μετρήσουμε την εξάρτηση του μήκους κύματος από την εξωτερική πηγή φωτός έτσι ώστε αυτό το φάσμα να μπορεί να διαχωριστεί από τις πραγματικές μας μετρήσεις.

Χρόνος ολοκλήρωσης (integration time): Ο ανιχνευτής του φασματοφωτόμετρου μπορεί να μετρήσει ακτινοβολία για ένα χρονικό διάστημα που ονομάζεται χρόνος ολοκλήρωσης. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος αυτός τόσο μεγαλύτερη είναι και η ένταση του σήματος. Ο χρόνος ολοκλήρωσης θα πρέπει να προσαρμοστεί έτσι ώστε να μην κορεστεί ο ανιχνευτής.

Η διαδικασία που ακολουθείται για τη λήψη/καταγραφή των φασμάτων περιλαμβάνει επτά βασικά βήματα:

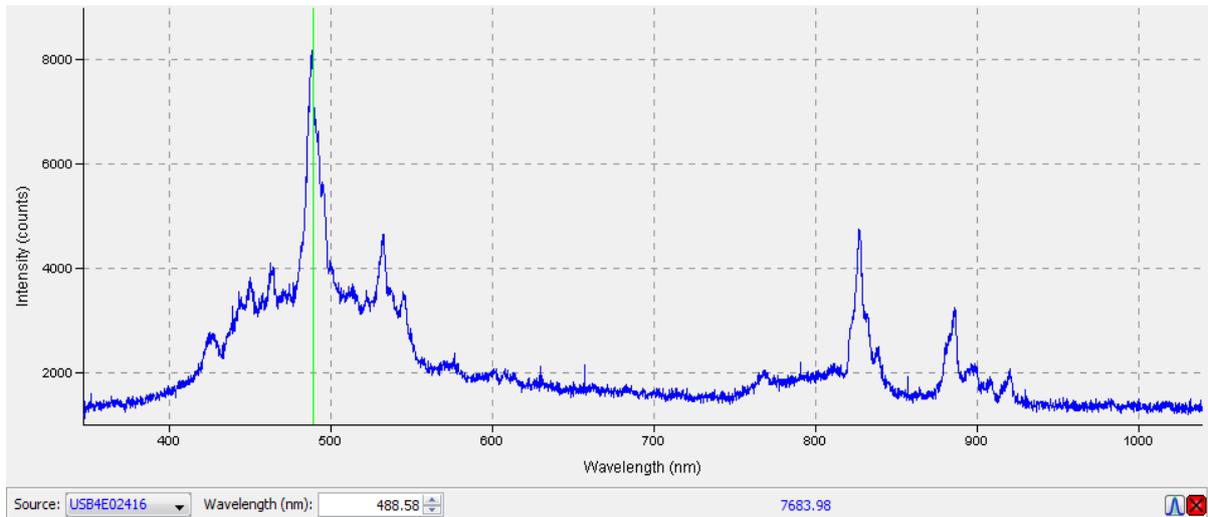
1. Ο χρήστης αποθηκεύει τα «dark» και «reference» φάσματα για τη διόρθωση των μεταβλητών απόκρισης του οργάνου.
2. Η ακτινοβολία από την πηγή φωτός διαδίδεται μέσω συστήματος οπτικών ινών στο δείγμα.
3. Το φως αλληλεπιδρά με το δείγμα.
4. Ένα άλλο σύστημα οπτικών ινών συλλέγει και μεταδίδει το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης στο φασματοφωτόμετρο.
5. Το φασματόμετρο μετρά την ποσότητα του φωτός, αναλύει το φως στα μήκη κύματος που το αποτελούν και μετατρέπει τα δεδομένα που συλλέγονται από αυτό σε ψηφιακή πληροφορία.
6. Το φασματόμετρο μεταφέρει τις πληροφορίες του δείγματος στο λογισμικό SpectraSuite.
7. Το SpectraSuite συγκρίνει το δείγμα με το φάσμα αναφοράς (reference spectrum) και εμφανίζει την επεξεργασία της φασματικής πληροφορίας.

Μία τυπική διάταξη της παραπάνω διαδικασίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί:

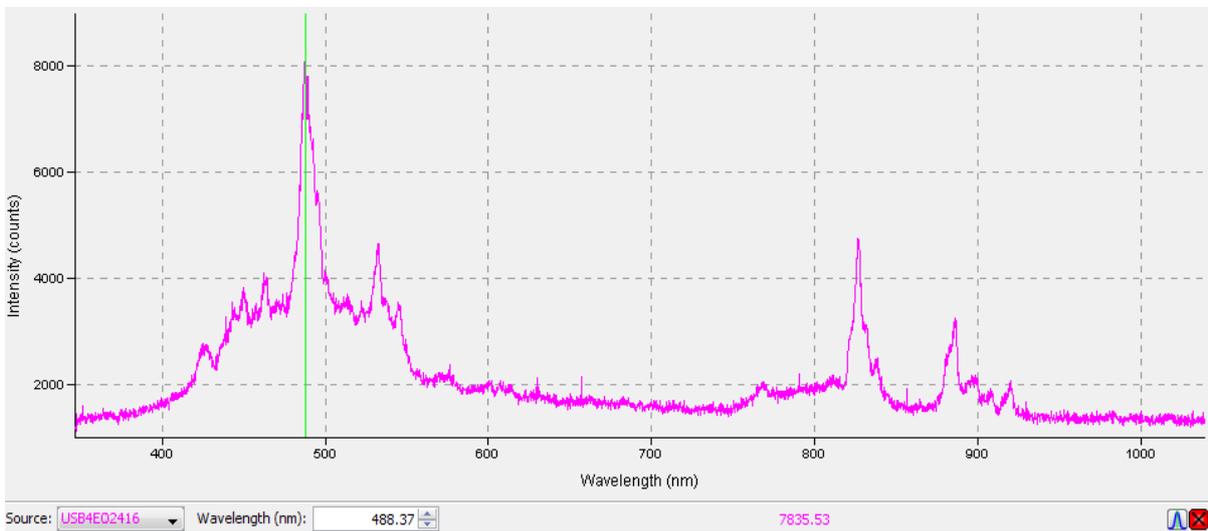


Εικόνα 5.10: Τυπική διάταξη φασματοφωτομετρίας σε υγρό δείγμα

Στις μετρήσεις μας με τη χρήση της λυχνίας Xe έγινε αρχικά αποτύπωση των φασμάτων φωσφορίζοντος χαρτιού - τύπου αυτοκόλλητων σημειώσεων σε κίτρινο χρώμα, καθώς και απλού λευκού χαρτιού ενώ στην κατηγορία των υγρών δειγμάτων εξετάστηκαν διαλύματα methylene blue. Παρακάτω παρατίθενται τόσο τα φάσματα «dark» και «reference» όσο και τα διορθωμένα των δειγμάτων που προαναφέρθηκαν.



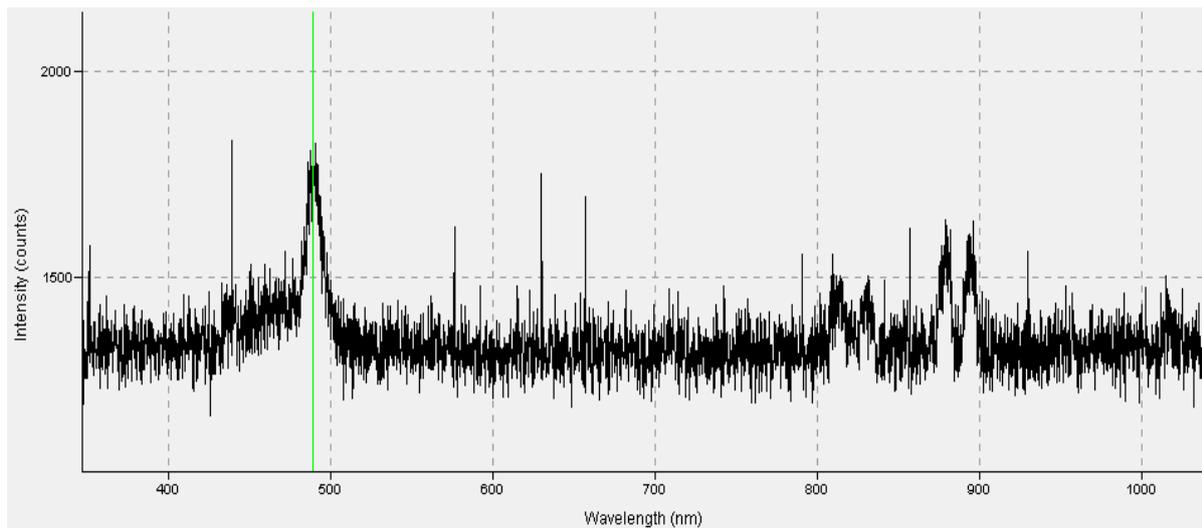
Εικόνα 5.11: «Dark spectrum» του κίτρινου φλυο χαρτιού



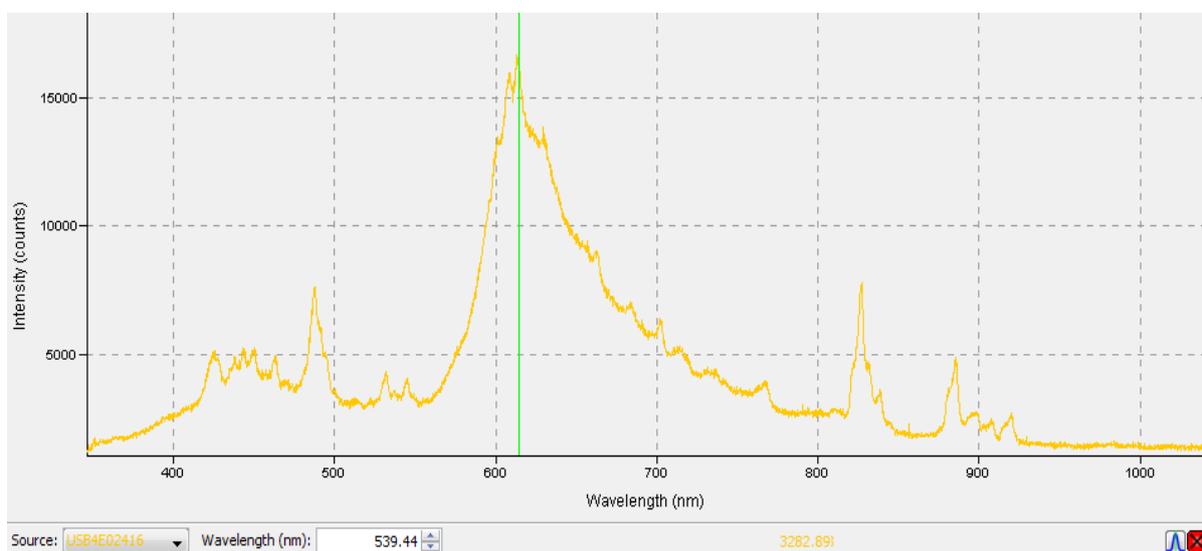
Εικόνα 5.12: «Reference spectrum» του κίτρινου φλυο χαρτιού



Εικόνα 5.13: Το φάσμα φθορισμού του κίτρινου φλυο χαρτιού. Η κορυφή του φθορισμού εντοπίζεται περίπου στα 530nm



Εικόνα 5.14: «Dark spectrum» του απλού λευκού χαρτιού



Εικόνα 5.15: Φάσμα φθορισμού απλού λευκού χαρτιού. Η κορυφή φθορισμού εντοπίζεται περίπου στα 610nm

5.2.5.1 Παρατηρήσεις πάνω στα φάσματα φθορισμού

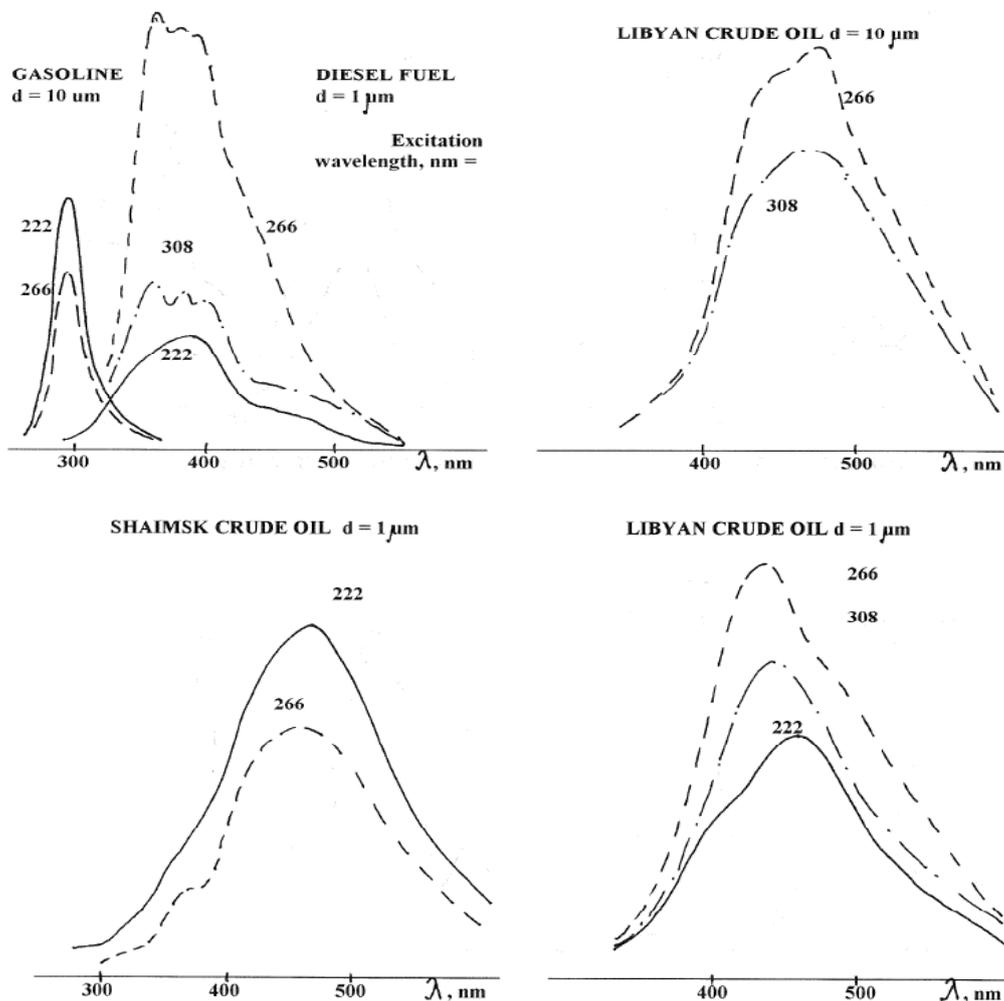
Παρατηρώντας τα παραπάνω φάσματα (κίτρινο fluo χαρτί και απλό λευκό χαρτί) είναι εμφανής η καμπύλη εκθετικής μείωσης που αντιστοιχεί στον επαγόμενο φθορισμό. Βασικός και πρωταρχικός όμως σκοπός της εργασίας ήταν η καταγραφή φασμάτων φθορισμού υγρών δειγμάτων όπως κηροζίνης, πετρελαίου θέρμανσης και διαφόρων άλλων ρυπαντικών ουσιών. Έτσι μελετήσαμε, με την ίδια μέθοδο, δείγματα από τα παραπάνω διαλύματα αλλά τα αποτελέσματα του φάσματος εκπομπής τους δεν ήταν το ίδιο ικανοποιητικά. Οι γραφικές παραστάσεις που προέκυπταν συνέπιπταν, είτε με την ακτινοβολία υποβάθρου του χώρου όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις, είτε με το φάσμα εκπομπής της λυχνίας Xe για μεγάλους χρόνους ολοκλήρωσης.

Αναζητώντας λοιπόν την αιτία αυτής της διαφοράς στην βιβλιογραφία ανακαλύψαμε ότι τα δείγματα πετρελαίου και των παραγώγων του, παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση περίπου στα 308nm της υπεριώδους ακτινοβολίας. Από το φάσμα εκπομπής όμως της λυχνίας Xenon παρατηρήσαμε ότι εκπέμπει ελάχιστα σε μια ζώνη από τα 300nm έως τα 400nm (Εικόνα 5.3), γεγονός που καθιστά αδύνατη τη χρήση αυτής της πειραματικής διάταξης για μετρήσεις πετρελαιοειδών αν λάβουμε υπόψιν και το γεγονός ότι ο φθορισμός είναι μία ιδιαίτερα ασθενής ακτινοβολία. Η ακτινοβολία της πηγής αυτής λοιπόν, αδυνατεί να διεγείρει τα δείγματα αυτά και να αποδώσει ικανοποιητικά φάσματα φθορισμού, οπότε έπρεπε να αναζητήσουμε μία νέα πειραματική διάταξη για τους σκοπούς της εργασίας αυτής για διέγερση με μονοχρωματικό φως (laser).

5.3 Η ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕ ΤΟ Nd:YAG LASER

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιούσε ως πηγή φωτός τη λυχνία Xenon αδυνατούσε να αποδώσει ικανοποιητικά φάσματα φθορισμού στα υγρά δείγματα πετρελαίου και των παραγώγων του, γεγονός που μας οδήγησε στην αναζήτηση μίας νέας διάταξης με νέα πηγή φωτός που να εκπέμπει κοντά στην περιοχή της μέγιστης απορρόφησης των δειγμάτων μας.

Αναζητώντας λοιπόν στη σχετική βιβλιογραφία εντοπίσαμε το σφάλμα της προηγούμενης διάταξης. Η Ρωσίδα ερευνήτρια Svetlana V. Patsayeva [56] του τμήματος Φυσικής του πανεπιστημίου της Μόσχας, στη δημοσίευσή της σχετικά με τις μεθόδους τηλεπισκόπησης ορυκτού πετρελαίου στη θαλάσσια επιφάνεια παρουσιάζει τα φάσματα φθορισμού διαφόρων ειδών ορυκτού πετρελαίου για διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης. Το μήκος κύματος διέγερσης κυμαινόταν από 222nm έως 532nm.



Εικόνα 5.16: Φάσματα εκπομπής φθορισμού διαφόρων ειδών ορυκτού πετρελαίου για διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης [56]

Από τα παραπάνω φάσματα παρατηρούμε πως το μέγιστο μήκος κύματος διέγερσης είναι τα 308nm. Σύμφωνα και με άλλες αντίστοιχες δημοσιεύσεις ερευνητών (Theo Hengsternann [68], Burlamacchi [69]) η περιοχή μέγιστης απορρόφησης τόσο του αργού πετρελαίου όσο και ελαφρύτερων μορφών του εντοπίζεται στα 308nm. Με την αύξηση της διέγερσης από 308nm σε υψηλότερα μήκη κύματος η θέση της μέγιστης εκπομπής των δειγμάτων μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Παρόλο που η κβαντική απόδοση φθορισμού είναι πολύ πιο υψηλή για μεγαλύτερα των 308nm μήκη κύματος, η ολική αποδοτικότητα για πετρελαιοειδή δείγματα μικρού πάχους παρουσιάζει αύξηση όταν η ακτινοβολία διέγερσης των δειγμάτων εντοπίζεται στην περιοχή του υπεριώδους. Αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη απορρόφηση των βαρέων πετρελαίων σε αυτήν την φασματική περιοχή.

Διάφορα είδη laser εκπέμπουν στην περιοχή γύρω από το μήκος κύματος του ενδιαφέροντός μας όπως το laser XeCl που εκπέμπει στα 308 nm, το laser του αζώτου που εκπέμπει στα 337nm, το laser Nd:YAG στην τέταρτη αρμονική του (266nm) και άλλα.

Από τα laser που αναφέρθηκαν, επιλέξαμε το Nd:YAG, ρυθμισμένο να εκπέμπει στην τέταρτη αρμονική ($\lambda = 266\text{nm}$). Μπορεί εκ πρώτης όψεως να φαίνεται ότι αποκλίνει αισθητά από την περιοχή μέγιστης απορρόφησης των πετρελαιοειδών όμως στα φάσματα της παραπάνω εικόνας το αργό πετρέλαιο παρουσιάζει ικανοποιητικό φάσμα φθορισμού όταν διεγείρεται με 266nm. Τα φωτόνια στα 266nm έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και μπορούν να διεγερθούν περισσότερα συστατικά – ρυπαντές.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

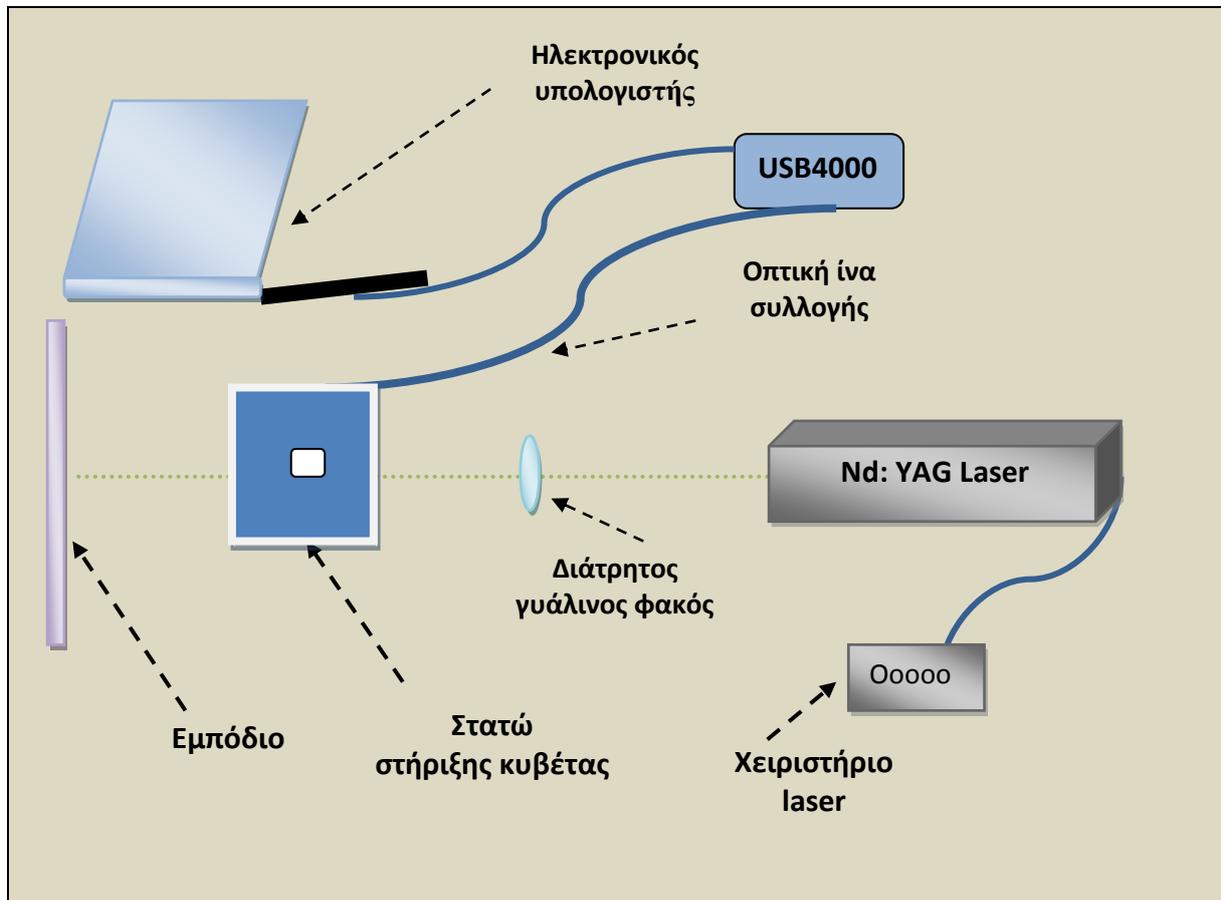
Πριν την παρουσίαση και περιγραφή της νέας πειραματικής διάταξης η οποία χρησιμοποιεί ως φωτεινή πηγή διέγερσης των δειγμάτων το Nd:YAG laser, αξίζει να σημειωθεί ότι ένας από τους πρωταρχικούς στόχους της έρευνάς μας, η φορητότητα δηλαδή της διάταξης για μετρήσεις σε πραγματικό χρόνο δεν ήταν ιδιαίτερα εύκολη.

Η νέα διάταξη αποτελείται από τα εξής μέρη:

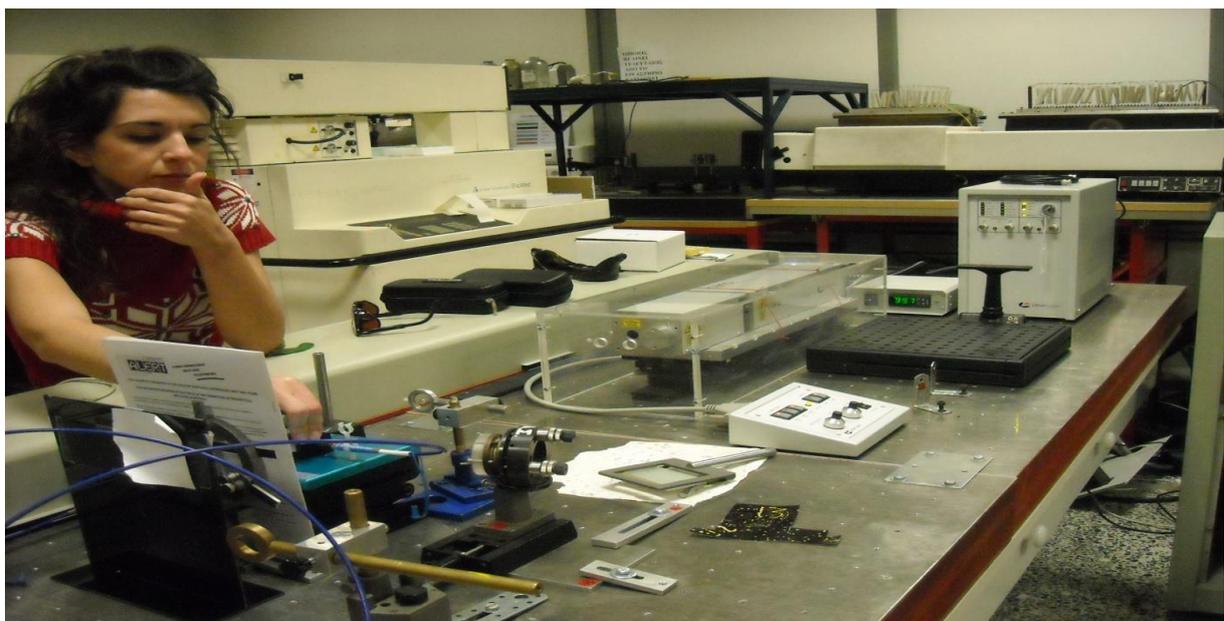
1. Το Nd:YAG laser ως φωτεινή πηγή διέγερσης των δειγμάτων.
2. Στατώ στήριξης της κυβέτας που περιέχει το υγρό δείγμα. Παρέχει τη δυνατότητα μεταβολής του ύψους έτσι ώστε να προσαρμόζεται σύμφωνα με τη δέσμη του laser.
3. Σύστημα οπτικών ινών. Η μία απόλειξη τοποθετείται σε ειδική θέση στο στατώ στήριξης σε γωνία 90° σχετικά με τη δέσμη του laser για τη μεταφορά της ακτινοβολίας φθορισμού του δείγματος στον ανιχνευτή και η άλλη προσαρμόζεται στον ανιχνευτή.
4. Φασματοφωτόμετρο.
5. Ηλεκτρονικός υπολογιστής με ενσωματωμένο λογισμικό για την επεξεργασία των πληροφοριών.

Ανάμεσα στη δέσμη του laser και στο δείγμα τοποθετήθηκε γυάλινος φακός, ο οποίος επιτρέπει την διέλευση της δέσμης προς το δείγμα εμποδίζοντας ταυτόχρονα την είσοδο οπισθοσκεδαζόμενου τμήματος αυτής στην έξοδο του laser, γεγονός που θα επέφερε επικίνδυνη ενίσχυση της δέσμης και καταστροφή του κρυστάλλου του laser. Επίσης τοποθετήθηκε ένα εμπόδιο από μη διαπερατή στη δέσμη επιφάνεια (χαρτί) στην ευθεία της δέσμης, πίσω από το στατώ, για να αποφευχθεί η επαφή της με τα μάτια και το δέρμα μας κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Βασικό στοιχείο του εργαστηριακού εξοπλισμού μας ήταν τα διαφανή πλαστικά προστατευτικά γυαλιά, κατάλληλα για τη συγκεκριμένη ακτινοβολία laser που χρησιμοποιήσαμε.

Στο σχήμα 5.2 που ακολουθεί παρουσιάζεται γραφικά η πειραματική διάταξη με το laser Nd:YAG.



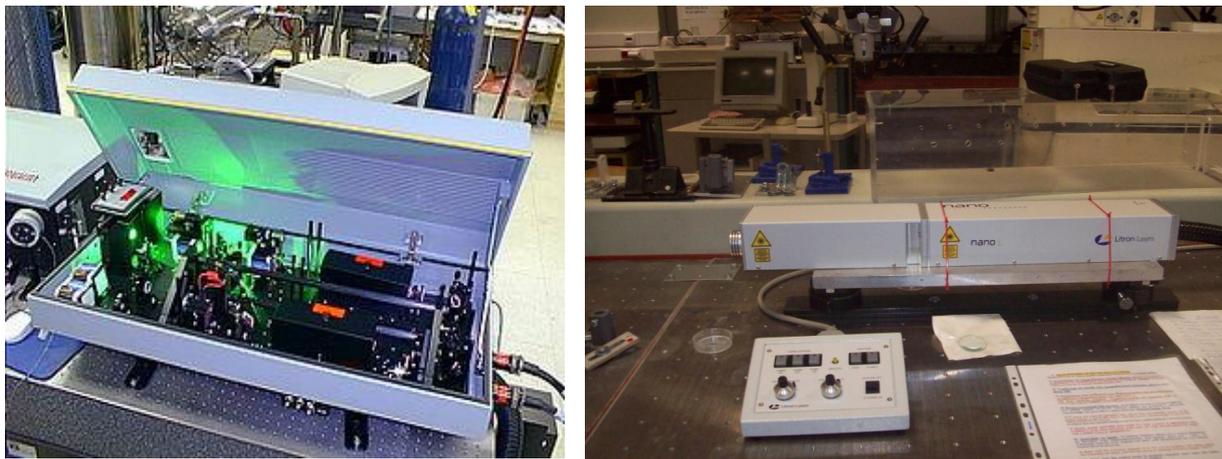
Σχήμα 5.2: Πειραματική διάταξη με το Nd:YAG laser



Εικόνα 5.17: Φωτογραφία της διάταξης. Φαίνονται καθαρά τα μέρη από τα οποία αποτελείται η διάταξη.

Στη νέα διάταξη το φασματοφωτόμετρο, το στατώ στήριξης της κυβέτας, οι κυβέτες, ο ηλεκτρονικός υπολογιστής και το λογισμικό με το οποίο ήταν εξοπλισμένος για την επεξεργασία των πληροφοριών ήταν τα ίδια τα οποία είχαν χρησιμοποιηθεί και κατά τη διάρκεια των πειραμάτων με τη λυχνία Xenon, οπότε η ανάλυσή τους παραλείπεται σε αυτό το μέρος.

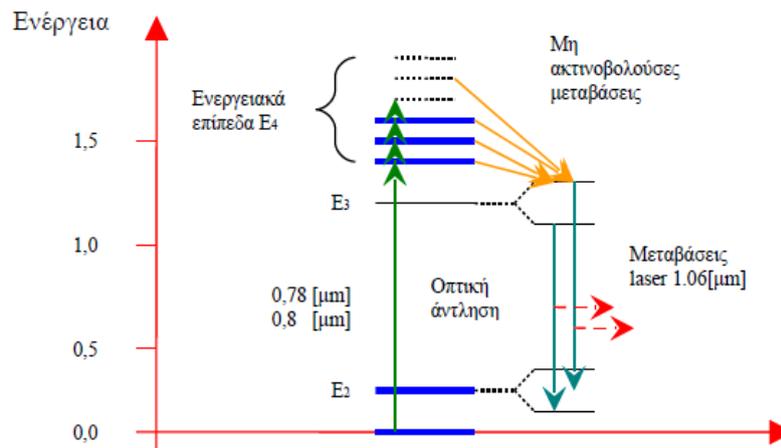
5.3.1 Το laser Nd:YAG



Εικόνα 5.18: Το laser Nd:YAG

Το laser Nd:YAG εκπέμπει σε μήκος κύματος 1.06 μm , δηλαδή εκπέμπει στο κοντινό υπέρυθρο. Το Νεοδήμιο είναι ένα τρισθενές λανθανίδιο και σημαντικό στοιχείο πρόσμιξης τόσο σε κρυστάλλους όσο και σε γυαλιά. Ο γνωστότερος κρύσταλλος στον οποίο γίνεται πρόσμιξη με το ιόν Νεοδημίου Nd^{3+} είναι ο γρανάτης υτρίου αλουμινίου ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), τα αρχικά του οποίου σχηματίζουν το συνθετικό YAG (Yttrium Aluminum Garnet). Τα άτομα του Νεοδημίου αντικαθιστούν μερικώς τα άτομα του Υτρίου στο συνθετικό YAG. Έτσι, τα ενεργειακά επίπεδα διευρύνονται ελαφρώς διατηρώντας την κατάσταση πολλαπλής ενέργειας (multiple energy state) που είναι σημαντική για την αναστροφή πληθυσμών. Η ατομική συγκέντρωση του Nd είναι γενικά μεταξύ 0,6 και 1,2%. Η ενεργειακή απόδοση αυτού του laser, που μπορεί να φτάσει το 3%, είναι η υψηλότερη από όλα τα laser στερεάς κατάστασης. Τα laser Nd:YAG μπορούν να λειτουργήσουν τόσο συνεχώς όσο και παλμικά. Στη συνεχή λειτουργία αποδίδουν ισχύ μεταξύ 1 και 20 W στο βασικό TEM_{00} και από 10 – 1.200 W όταν υπάρχουν εγκάρσιοι ρυθμοί ταλάντωσης. [57 – 60]

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser που εκπέμπει είναι 1,06 μm . Αυτό δεν σημαίνει ότι τα laser Nd:YAG δεν μπορούν να ταλαντώνονται και σε άλλες γραμμές, όμως η πιο ισχυρή είναι στα 1,06 μm και η οποία χρησιμοποιείται συνηθέστερα.



Εικόνα 5.19: Ενεργειακό διάγραμμα Nd:YAG laser [61]

Η παραπάνω εικόνα δείχνει τα ενεργειακά επίπεδα που σχετίζονται με τη δράση του laser. Όπως φαίνεται, το κάτω επίπεδο της μετάβασης laser E_2 βρίσκεται σε ενέργεια $\sim 2111 \text{ cm}^{-1}$ από το θεμελιώδες επίπεδο. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σύμφωνα με το νόμο του Boltzmann, ο πληθυσμός του θα είναι κατά ένα παράγοντα $\exp(-E_2/kT) \approx e^{-10}$ μικρότερος του πληθυσμού του θεμελιώδους επιπέδου, άρα αμελητέος. Ο πληθυσμός του επιπέδου E_1 με τη βοήθεια της άντλησης μεταφέρεται στην ομάδα των επιπέδων E_4 , από όπου μέσω πολύ γρήγορων μη ακτινοβολητικών διαδικασιών καταλήγει στο επίπεδο E_3 , το άνω επίπεδο της μετάβασης laser. Επομένως, πρόκειται για ένα σύστημα laser τεσσάρων επιπέδων. ($E_1 \rightarrow E_4 \rightarrow E_3 \rightarrow E_2 \rightarrow E_1$) [62]

Μερικά χρήσιμα χαρακτηριστικά του κρυστάλλου είναι τα εξής: οι στενές φασματικές γραμμές απορρόφησης ($\sim 6 \text{ cm}^{-1}$), ο χρόνος ζωής (λόγω αυθόρμητης εκπομπής) του επιπέδου E_3 είναι $255 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, ενώ του επιπέδου E_2 είναι 30 ns , η ενεργός διατομή της εξαναγκασμένης εκπομπής είναι $\sigma_{EE} = 2,7 - 8,8 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ (εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία και την περιεκτικότητα του κρυστάλλου σε Nd^{3+}). Συγκρίνοντας με την αντίστοιχη ενεργό διατομή του ruby laser, που είναι $\sigma_{EE} = 2,5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, βρίσκουμε ότι για μια δεδομένη αναστροφή πληθυσμών ΔN ο συντελεστής απολαβής $\gamma_0(\nu)$ του συστήματος θα είναι περίπου 25 φορές μεγαλύτερος απ' ό,τι στο ruby laser. Γι' αυτό το λόγο τα laser Nd:YAG μπορούν να λειτουργήσουν εύκολα κατά συνεχή τρόπο (CW operation). Τα Nd:YAG laser, σε παλμική λειτουργία, μπορούν να δώσουν ενέργεια μέχρι μερικά Joule ανά παλμό. Λαμβανομένης δε υπόψη, επιπλέον, της χρονικής διάρκειας του παλμού ($\sim 10 \text{ ns}$), η αντίστοιχη ισχύς είναι της τάξης των 10^8 W . Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας που περιλαμβάνει τα χαρακτηριστικά του Nd:YAG laser για μήκος κύματος $1,06 \mu\text{m}$, ανάλογα με τους διάφορους τρόπους λειτουργίας του.

Πίνακας 7

Χαρακτηριστικά του Nd:YAG laser

Τρόπος λειτουργίας	Διάρκεια παλμού	Ισχύς παλμού	Ενέργεια παλμού
Ελεύθερη λειτουργία	0.1-10 ms	10 KW	50 J
Q - switched	3-30 ns	10 MW	1 J
Εγκλείδωση ρυθμών	30 ps	Μερικά GW	0,1 J

Την τελευταία δεκαετία με την τεράστια πρόοδο που έχει επιτευχθεί στην ανάπτυξη των διοδικών laser, οι λυχνίες εκκένωσης τείνουν να αντικατασταθούν από τα διοδικά laser ως πηγές άντλησης των laser στερεάς γενικότερα και των Nd:YAG ειδικότερα. Τα πλεονεκτήματα είναι προφανή. Αντί για τις συστοιχίες των πυκνωτών και τα μεγάλα σε μέγεθος τροφοδοτικά που χρησιμοποιούνταν για την ηλεκτρική τροφοδοσία των λυχνιών, τώρα αρκούν οι μικρές μπαταρίες για να τροφοδοτήσουν τα διοδικά laser που εκπέμπουν γύρω από τα 800 nm, με αποτέλεσμα τη δραματική μείωση των διαστάσεων των lasers. [62]

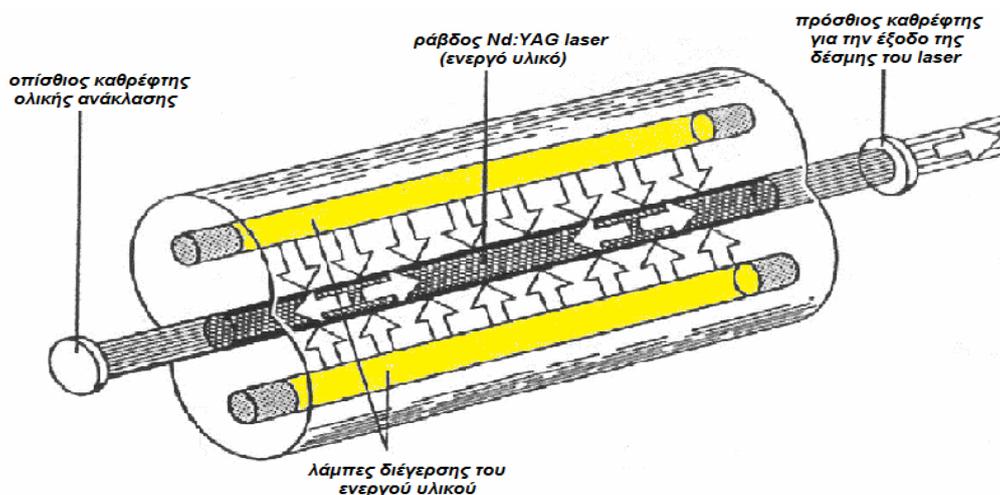
Στην παλμική λειτουργία τα laser Nd:YAG αποδίδουν:

- 1) Στον Q - switched ρυθμό παλμούς πολύ υψηλής ισχύος (της τάξης των GW) των οποίων η χρονική διάρκεια είναι μεταξύ 15 και 700 ns και μέγιστης συχνότητας της τάξης των 20 kHz.
- 2) Σε fixed - Q ρυθμό, παλμούς μερικών joules σε συχνότητα που ποικίλει από 1 - 200 Hz. Η διάρκεια των παλμών είναι μεταξύ 0.1 και 20 ms, συνεπώς η μέση ισχύς είναι της τάξης των 400 W.

Η χρήση του laser Nd:YAG εφαρμόζεται στην κατεργασία σκληρών δίσκων των υπολογιστών καθώς και στη μορφοποίηση επιφάνειας (roll surface texturing). Η δεύτερη εφαρμογή παραμένει σε εργαστηριακό επίπεδο και δεν έχει εμπορευματοποιηθεί σε αντίθεση με την πρώτη που είναι συνεχώς αναπτυσσόμενη και εφαρμόζεται διαρκώς. Η χρήση του laser Nd:YAG έχει το πλεονέκτημα ότι ο παλμός μπορεί να ελέγχεται ηλεκτρονικά. Επομένως, οι προκαθορισμένες εσοχές με μορφή κρατήρα μπορούν εύκολα να επιτευχθούν στην υπό κατεργασία επιφάνεια. Λόγω του μικρού μήκους κύματος, η δέσμη μπορεί να εστιάσει σε σημεία μικρού μεγέθους, συγκριτικά με το CO₂ laser. Συνεπώς, η μέγιστη ένταση της δέσμης ανά επιφάνεια μπορεί να φτάσει τα 100 MW/cm². Η απαιτούμενη ένταση δέσμης τόσο για την κατεργασία σκληρών δίσκων όσο και για τη μορφοποίηση επιφάνειας κυμαίνεται μεταξύ 1-20 MW/cm². Έτσι, είναι δυνατόν να επιτευχθεί η εφαρμογή παλμών συχνότητας 20 kHz και ο χρόνος μεταξύ των παλμών να είναι της τάξης των 100 ns. Μέγιστη ένταση δέσμης παραπλήσια με αυτήν, στη περίπτωση του CO₂ laser, μπορεί να επιτευχθεί στη ζώνη αλληλεπίδρασης. Όμως, η υψηλή απορροφητικότητα της επιφάνειας για το μήκος κύματος εκπομπής των 1,06μm, μπορεί να καταστήσει δυνατό τον επιθυμητό σχηματισμό εσοχών μορφής κρατήρα μετά από εφαρμογή τεσσάρων παλμών laser και συνολικό χρόνο αλληλεπίδρασης 0,1 – 0,7ms, ο οποίος είναι σημαντικά μικρότερος από τον αντίστοιχο χρόνο με εφαρμογή δέσμης CO₂ laser. [62]

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της χρήσης Nd:YAG laser στον Q - switched ρυθμό είναι ότι η αντανάκλαση της δέσμης laser μέσα στην κοιλότητα του laser είναι δυνατόν να επιφέρει μια αδιάκοπη δημιουργία κυματισμών, η οποία οδηγεί στην συνεχή τήξη της επιφάνειας κατά την εφαρμογή της δέσμης. Για να αποφευχθεί η αντανάκλαση μέσα στην κοιλότητα του laser, η δέσμη πρέπει να εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια με μη ορθή γωνία. Η υψηλή ένταση δέσμης και η μικρή διάρκεια παλμού μπορεί να οδηγήσει σε εξάτμιση και αποκόλληση υλικού.

Η αρχή λειτουργίας ενός τυπικού Nd:YAG laser είναι η εξής [63]: Μέσα σε ένα οπτικό αντηχείο (oscillator) λαμβάνει χώρα η διέγερση ενός κρυστάλλου, από φως που παράγεται από ειδικές λυχνίες (flash lamps), όπως φαίνεται στην εικόνα (5.20). Ακολουθεί η εξαναγκασμένη πορεία των παραγόμενων φωτονίων μέσα από τον κρύσταλλο, που αποτελεί το ενεργό μέσο, μέχρι την κατάλληλη χρονική στιγμή, οπότε και ανοίγει ένας διακόπτης και περνά η ακτίνα laser. Ο κλειστός διακόπτης επιτρέπει την αναστροφή πληθυσμών χωρίς την εκπομπή ακτίνας laser μέχρι μία ορισμένη χρονική στιγμή, όπου τότε ανοίγοντάς τον, παράγεται ακτινοβολία laser με πάρα πολύ μεγάλη ένταση, ένας γιγαντοπαλμός με χρονική διάρκεια $\sim 10\text{ns}$. Με τη χρήση κρυστάλλων με μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, είναι δυνατός ο υποδιπλασιασμός (532nm), ο υποτριπλασιασμός (355nm) και ο υποτετραπλασιασμός (266nm) του μήκους κύματος της θεμελιώδους ακτινοβολίας του (1.064nm). Το επιθυμητό μήκος κύματος που εξέρχεται από τη συσκευή επιτυγχάνεται χειροκίνητα, ρυθμίζοντας κατάλληλα τη θέση των κατόπτρων εντός της συσκευής.



Εικόνα 5.20: Σχηματική παράσταση του εσωτερικού ενός Nd:YAG laser.

5.4 ΦΑΣΜΑΤΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΥΓΡΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ Nd:YAG LASER

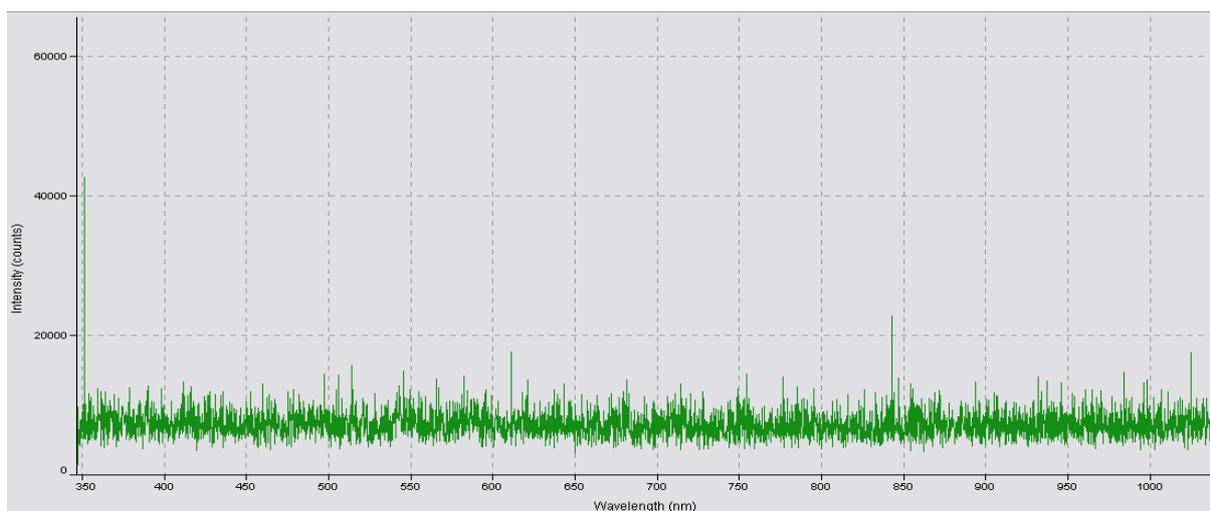
Πριν την έναρξη των πειραμάτων έπρεπε να θέσουμε σε ισχύ την φωτεινή πηγή διέγερσης των δειγμάτων μας. Από το χειριστήριο του laser η συχνότητα ορίστηκε στο 1 Hz ενώ η ενέργεια στα 850Volt, τιμή που ούτε θα μπορούσε να προκαλέσει ανεπανόρθωτη βλάβη στο laser (να το κάψει) ούτε αλλοίωση των χαρακτηριστικών του. Έπειτα, ανοίξαμε το τροφοδοτικό και τη θερμοκρασία του κρυστάλλου η οποία έπρεπε να αγγίζει τους 100°C πριν την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Το πρόγραμμα απόδοσης και επεξεργασίας των πληροφοριών που φτάνουν στο φασματοφωτόμετρο (SpectraSuite) διαθέτει μία σειρά λειτουργιών για τη ρύθμιση της εικόνας του φάσματος, όπως είναι η ρύθμιση του χρόνου ολοκλήρωσης, του πλήθους των σαρώσεων και των επαναλήψεων της μέτρησης. Έπειτα από μία σειρά δοκιμών του χρόνου ολοκλήρωσης καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι μικρός χρόνος ολοκλήρωσης αντιστοιχεί σε μια ασταθή εικόνα του φάσματος, γεγονός που θα δυσχέραινε τα συμπεράσματά μας, ενώ πολύ μεγάλος έδινε μια εικόνα του φάσματος με έντονη παραμόρφωση λόγω θορύβου.

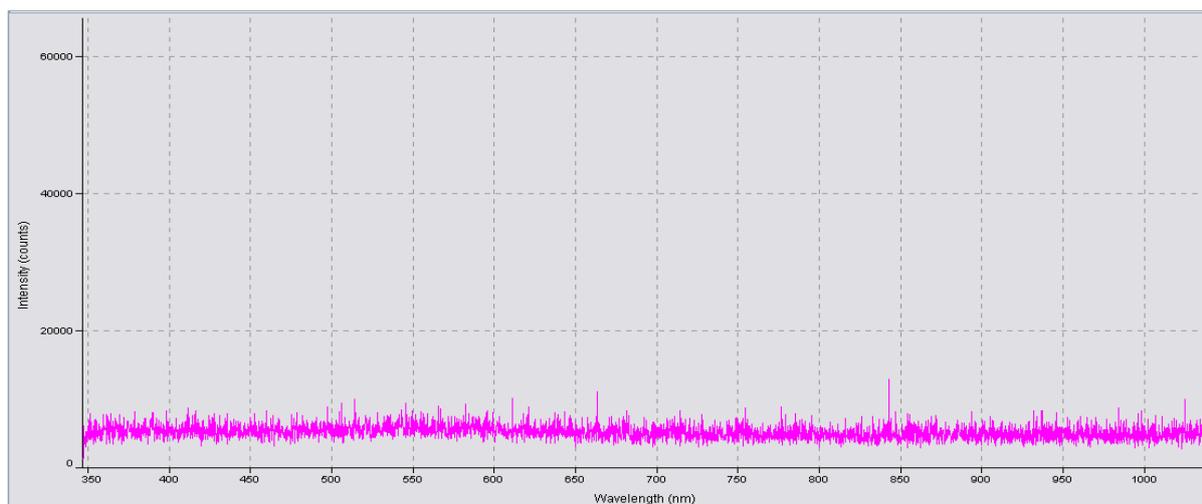
Μία άλλη παράμετρος που έπρεπε να λάβουμε σοβαρά υπόψιν είναι ο αριθμός των μετρούμενων φωτονίων. Πρέπει να παραμένει διαρκώς κάτω από τα 60.000 counts, διότι στην αντίθετη περίπτωση το φασματοφωτόμετρο κινδυνεύει να υποστεί μόνιμη βλάβη.

Οι μετρήσεις φθορισμού γίνονται σε πραγματικό χρόνο ενώ το λογισμικό είναι σε θέση να παρακολουθεί την εκπομπή ακτινοβολίας και τις αλλαγές της φωτεινότητας του περιβάλλοντα χώρου, μέσω του φασματοφωτόμετρου, με απόκλιση μερικών δευτερολέπτων.

Για να εξασφαλισθεί η ανεξαρτησία των φασμάτων μας από συνεισφορά ακτινοβολίας της κυβέτας ή άλλων φωτεινών πηγών του εργαστηρίου κρίθηκε αναγκαία η μέτρηση των φασμάτων υποβάθρου και του φθορισμού της άδειας κυβέτας. Τα φάσματα αυτά παρουσιάζονται στην συνέχεια.



Εικόνα 5.21: Φάσμα του υποβάθρου στο εσωτερικό του εργαστηρίου. Ο χρόνος ολοκλήρωσης ορίστηκε στα 5s ενώ ο αριθμός των σαρώσεων στα 10 scans



Εικόνα 5.22: Φάσμα άδειας κυβέτας. Ο χρόνος ολοκλήρωσης ορίστηκε στα 5s ενώ ο αριθμός των σαρώσεων στα 20 scans

Όπως ήταν αναμενόμενο και τα δύο φάσματα δεν παρουσιάζουν κάποιο ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφού οι μετρήσεις έγιναν απουσία φωτός και η άδεια κυβέτα είναι διαπερατή στο UV – VIS.

5.4.1 Υγρά δείγματα

Στόχος της έρευνάς μας ήταν η σχεδίαση και ανάπτυξη μιας πειραματικής διάταξης για την ανίχνευση και μελέτη διαφόρων ρυπαντικών ουσιών (χλωροφύλλη, διαλυμένες οργανικές ουσίες, πετρελαιοειδή κ.ά) που περιέχονται σε φυσικά ύδατα με τη μέθοδο του επαγόμενου φθορισμού που προκαλείται από ακτινοβολία laser (Laser Induced Fluorescence – LIF). Έτσι έγινε συλλογή δειγμάτων από διάφορες κατηγορίες (θαλασσινό νερό, νερό πισίνας, ελαιόλαδο καθώς και διάφοροι τύποι πετρελαίου) για τις ανάγκες των πειραμάτων, με άγνωστη σύσταση. Στη συνέχεια μελετήσαμε μερικά βαθμονομημένα δείγματα από το εργαστήριο Λιπαντικών και Καυσίμων της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., των οποίων γνωρίζαμε τη σύσταση.

Η καταγραφή των φασμάτων φθορισμού διαφόρων τύπων πετρελαίου, χλωροφύλλης και διαλυμένων οργανικών ουσιών θα μπορούσε να χρησιμεύσει αργότερα και σε περαιτέρω έρευνα, καθώς η μελέτη του κινδύνου καταστροφών εξαιτίας πετρελαιοκηλίδων είναι απαραίτητη για την προστασία του περιβάλλοντος, ενώ πολλές οργανικές χημικές ουσίες που βρίσκονται στα φυσικά ύδατα μπορούν να θεωρηθούν προϊόντα τόσο της βιοσύνθεσης όσο και της βιοαποικοδόμησης.

Παρακάτω παρατίθενται φωτογραφίες από τα υπό μελέτη δείγματα:



Εικόνα 5.23: Φωτογραφία των υγρών δειγμάτων



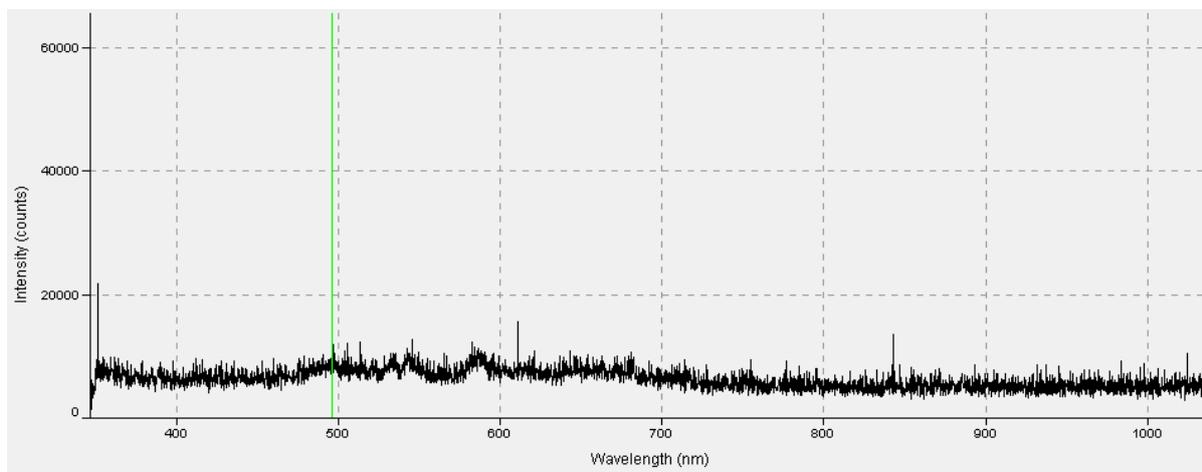
Εικόνα 5.24: Φωτογραφία των βαθμονομημένων δειγμάτων που μας παραχωρήθηκαν από το εργαστήριο Λιπαντικών και Καυσίμων της σχολής Χημικών Μηχανικών (Ε.Μ.Π)

5.4.2 Παρουσίαση φασμάτων φθορισμού των υγρών δειγμάτων

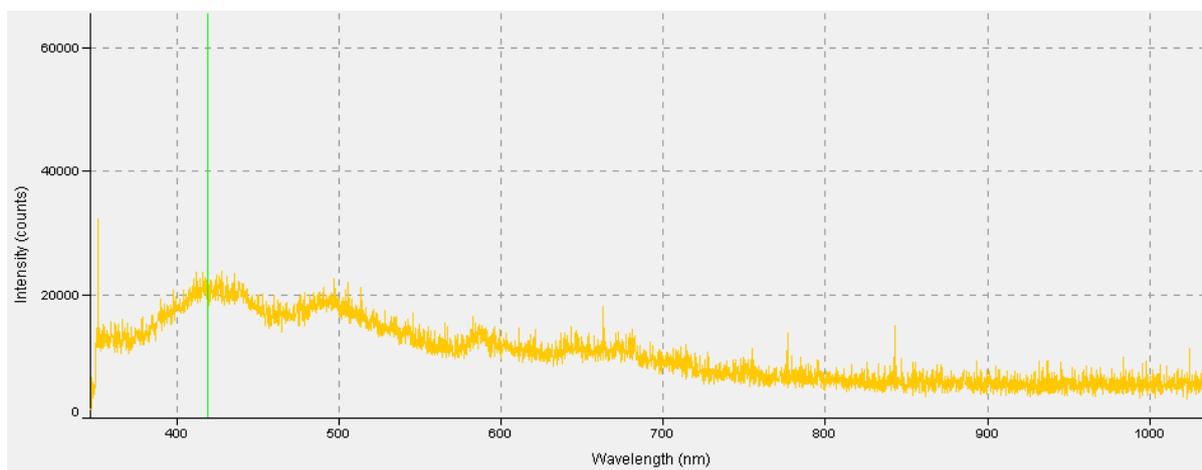
Δείγματα νερού

Δείγμα Νο1: Νερό πισίνας

Το δείγμα αυτό συλλέχθηκε από ιδιωτική πισίνα το νερό της οποίας έμεινε σε στάσιμη μορφή για χρονικό διάστημα περίπου ενός έτους. Περιείχε σημαντική ποσότητα έμβιων όντων σε αποσύνθεση, γεγονός που μας οδήγησε στην υποψία εύρεσης σημαντικής ποσότητας διαλυμένων ουσιών. Τα φάσματα που παρουσιάζονται παρακάτω είναι από δύο ανεξάρτητες μετρήσεις σε διαφορετικές χρονικές στιγμές όπου κρατήσαμε σταθερό τον χρόνο ολοκλήρωσης στα 5s και αλλάζαμε τον αριθμό των σαρώσεων κάθε φορά.



Εικόνα 5.25: Φάσμα νερού πισίνας. Μέτρηση 1 (11/6/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 5s. Αριθμός σαρώσεων: 20



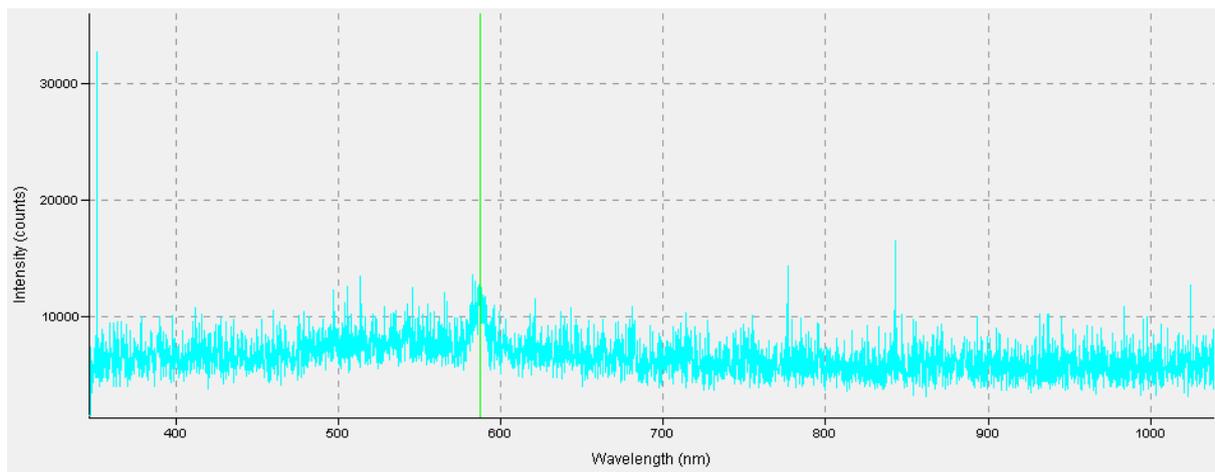
Εικόνα 5.26: Φάσμα νερού πισίνας. Μέτρηση 2 (26/7/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 5s. Αριθμός σαρώσεων: 10

Παρατηρώντας τα παραπάνω φάσματα βλέπουμε ότι η περιεκτικότητα του νερού σε διαλυμένες οργανικές ουσίες (DOM) είναι αμελητέα. Μας προβληματίσε καθώς η οργανική ύλη σε αποσύνθεση ήταν ορατή με γυμνό μάτι στην πισίνα, αλλά καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι η απουσία κορυφής φθορισμού οφείλεται σε δύο βασικούς λόγους: α) στην παρουσία ποσότητας χλωρίου στο δείγμα που θα μπορούσε να επηρεάσει αισθητά το

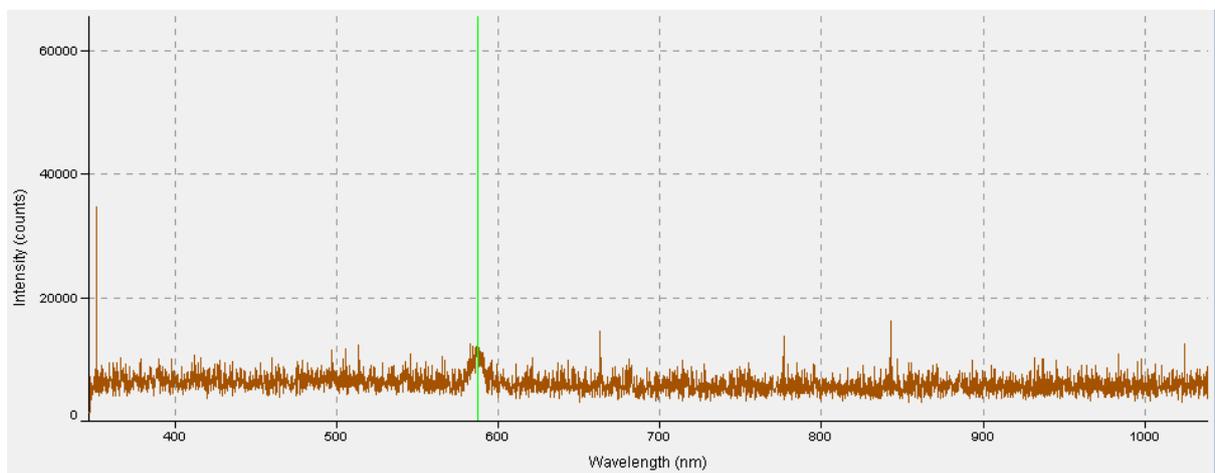
αποτέλεσμα και β) στο βάθος στο οποίο έγινε η δειγματοληψία. Το δείγμα συλλέχθηκε από την επιφάνεια και αν υποθέσουμε ότι οι οργανικές ουσίες βυθίζονται στον πάτο, η παρουσία τους στην επιφάνεια είναι αμελητέα.

Δείγματα Νο2, Νο3: Θαλασσινό νερό

Τα δείγματα αυτά θα μελετηθούν ταυτόχρονα καθώς πρόκειται για θαλασσινό νερό το οποίο συλλέχθηκε την ίδια χρονική περίοδο αλλά από διαφορετικές περιοχές της Αττικής. Το Νο2 αντιστοιχεί στο δείγμα από το Πόρτο Ράφτη Αττικής (Ιούνιος 2010) ενώ το Νο3 σε δείγμα από τη περιοχή της Βούλας Αττικής. Και για τα δύο ο χρόνος ολοκλήρωσης ρυθμίστηκε στα 6s και ο αριθμός των σαρώσεων στα 10 scans.



Εικόνα 5.27: Φάσμα θαλασσινού νερού – Πόρτο Ράφτη Αττικής (26/7/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 6s. Αριθμός σαρώσεων: 10

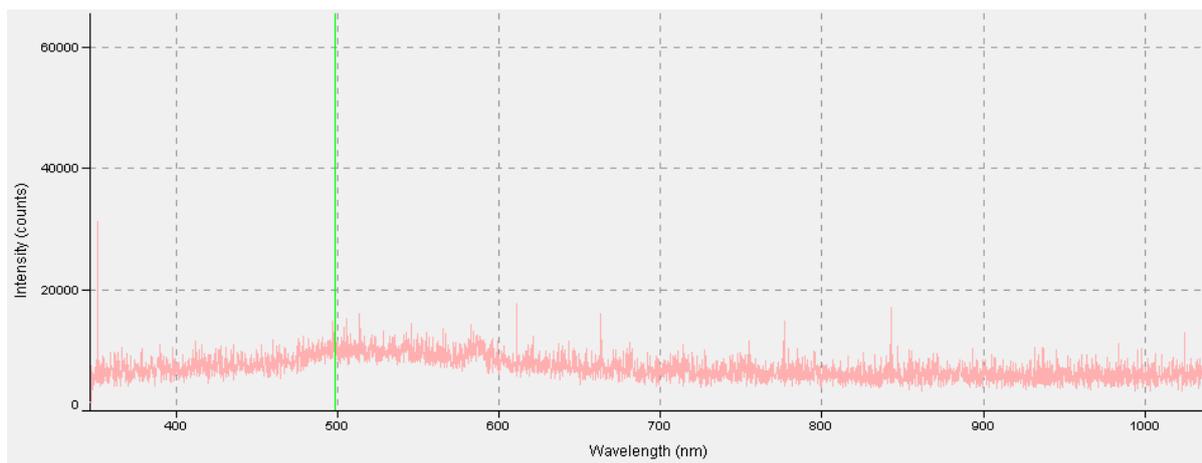


Εικόνα 5.28: Φάσμα θαλασσινού νερού – Βούλα Αττικής (26/7/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 6s. Αριθμός σαρώσεων: 10

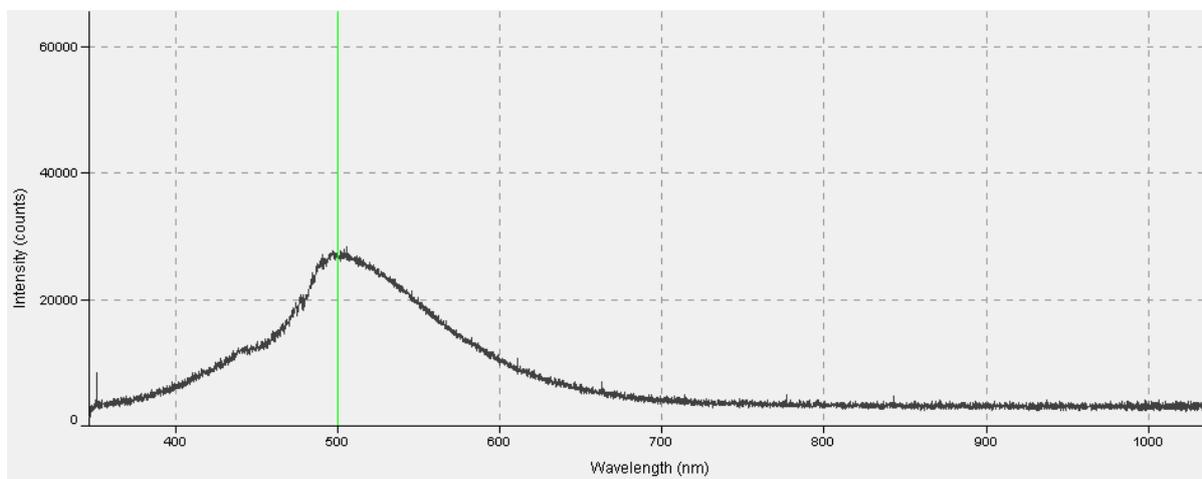
Τα φάσματα του θαλασσινού νερού είναι γενικά επίπεδα. Η απουσία κορυφής φθορισμού συνεπάγεται απουσία χλωροφύλλης, διαλυμένων οργανικών ουσιών και προϊόντων πετρελαίου. Παρατηρούμε μια κορυφή στα 587nm, την οποία δεν γνωρίζουμε σε ποιο συστατικό να την αποδώσουμε (δεν βρήκαμε δημοσιευμένα αντίστοιχα στοιχεία στη διεθνή βιβλιογραφία). Οι κυριότεροι παράγοντες ρύπανσης των υδάτων απουσιάζουν.

Δείγματα Νο4, Νο5, Νο6: Νερό από υδροκαλλιέργεια

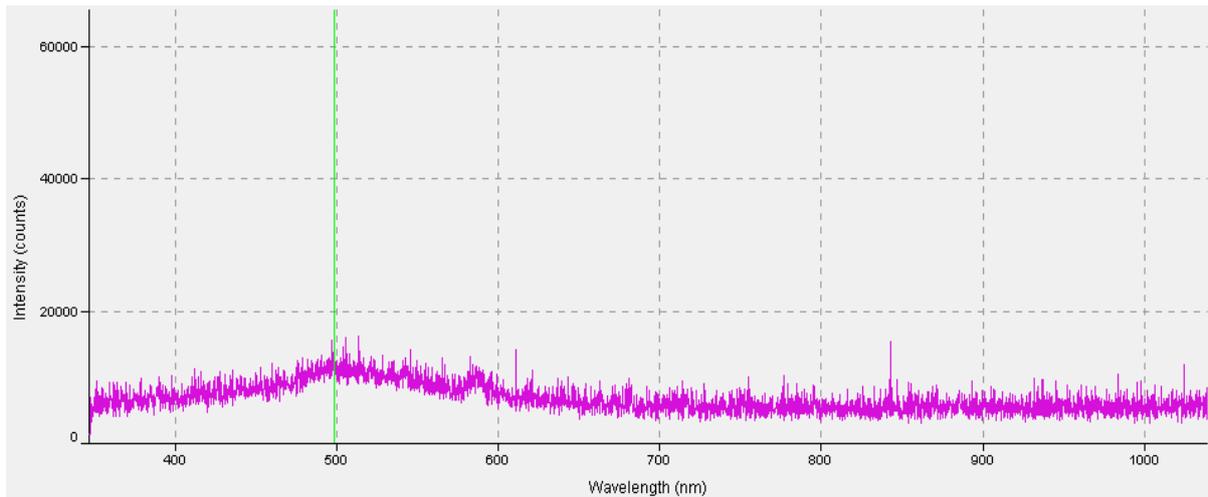
Τα δείγματα νερού από υδροκαλλιέργεια συλλέχθηκαν από βάζα και γλάστρες όπου υπήρχαν φυτά τα οποία είχαν αναπτύξει ρίζες. Το δείγμα Νο4 συλλέχθηκε από βάζο στο οποίο προϋπήρχαν bamboο, το Νο5 από το πιατάκι γλάστρας όπου το νερό ήταν εμφανώς θολό και κιτρινωπό και το Νο6 από βάζο με θολό επίσης νερό στο οποίο προϋπήρχαν φυτά για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Ο χρόνος ολοκλήρωσης ορίστηκε στα 5s για το δείγμα Νο4, 6s για το Νο6 και 1s για το Νο5, ενώ ο αριθμός των σαρώσεων ήταν σταθερός στα 10 scans και για τα τρία δείγματα.



Εικόνα 5.29: Φάσμα νερού από βάζο, Νο4 (26/7/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 5s. Αριθμός σαρώσεων: 10



Εικόνα 5.30: Φάσμα νερού από γλάστρα, Νο5 (26/7/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 1s. Αριθμός σαρώσεων: 10

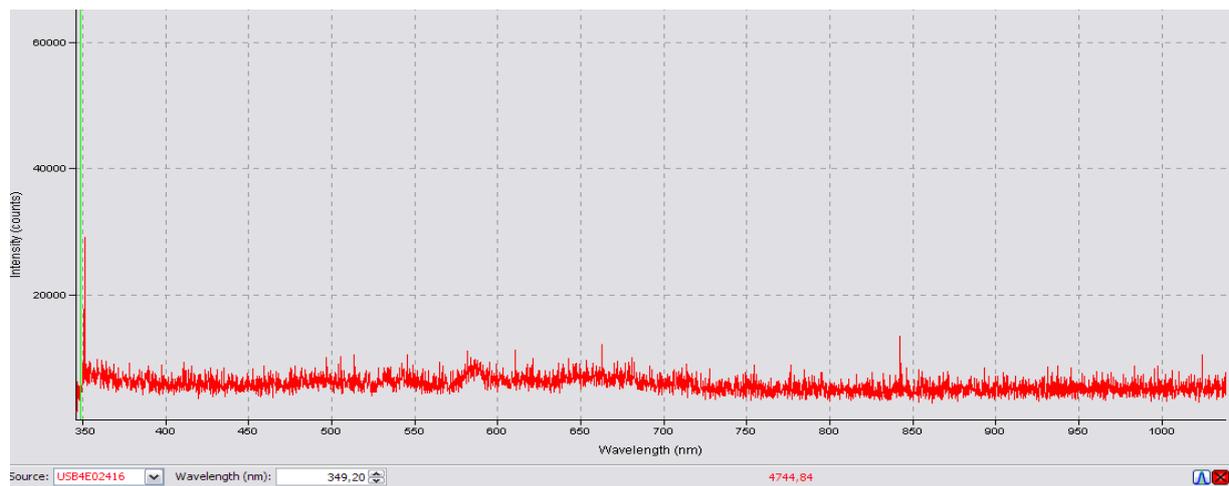


Εικόνα 5.31: Φάσμα νερού από υδροκαλλιέργεια, Νο6 (26/7/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 6s. Αριθμός σαρώσεων: 10

Τα φάσματα φθορισμού των δειγμάτων Νο4 και Νο6 είναι γενικά ασθενή, που σημαίνει ότι δεν υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση φθοροφόρων ενώ η καμπύλη φθορισμού εντοπίζεται στα 500nm περίπου, μακριά από τα 685nm όπου αναμένεται ο φθορισμός της χλωροφύλλης με βάση την βιβλιογραφία. Το φάσμα του Νο5 είναι πιο καθαρό και ισχυρό. Ο φθορισμός και εδώ σημειώνεται στα 500nm.

Δείγμα Νο7: Νερό από γεώτρηση

Το δείγμα αυτό προέρχεται από βρύση στον χώρο του Ε.Μ.Π. Περιμέναμε την παρουσία συγκέντρωσης χλωροφύλλης και διαλυμένων οργανικών ουσιών (DOM) εξαιτίας του χρώματος και της αδιαύγειάς του. Ο χρόνος ολοκλήρωσης ρυθμίστηκε στα 5s και ο αριθμός των σαρώσεων σε 20.



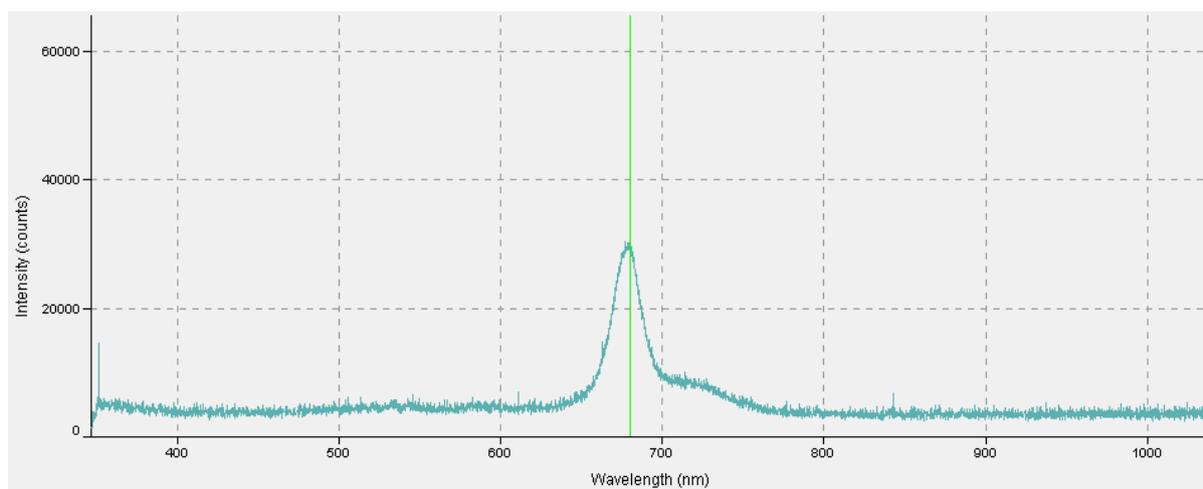
Εικόνα 5.32: Φάσμα νερού από γεώτρηση (Ε.Μ.Π), Νο7 (26/7/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 5s. Αριθμός σαρώσεων: 20

Το φάσμα νερού από γεώτρηση στον χώρο του Ε.Μ.Π είναι επίπεδο και η μικρή κορυφή στα 580nm δεν αντιστοιχεί σε φθορισμό, εφόσον δεν παρουσιάζει την χαρακτηριστική εκθετική κλίση. Η ύπαρξη της πιθανόν οφείλεται σε κάποιο παράγοντα του περιβάλλοντα χώρου ή σε θόρυβο. Στο δείγμα αυτό περιμέναμε την ύπαρξη συγκέντρωσης χλωροφύλλης ή DOM εξαιτίας εμφανούς αδιαύγειας.

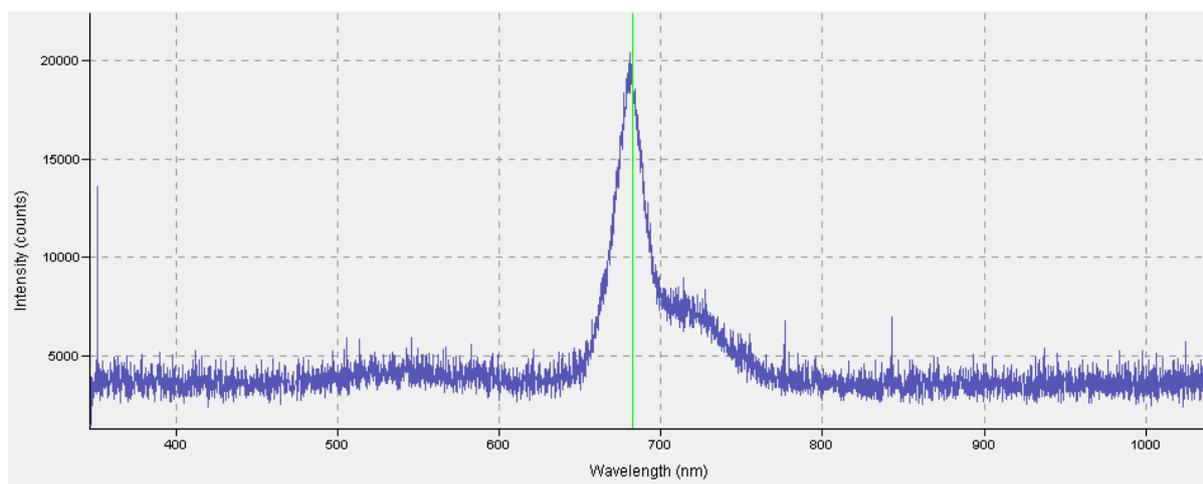
Δείγματα ελαίων και προϊόντων πετρελαίου

Δείγμα Νο8: Ελαιόλαδο

Το υπό μελέτη δείγμα προέρχεται από μαγειρικό ελαιόλαδο. Τα έλαια γενικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: α) τα βαριά έλαια (crude oils) που έχουν μεγάλο ιξώδες και β) τα ελαφριά έλαια (light oils) με χαμηλότερο ιξώδες. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ένταση φθορισμού που παρατηρείται στα βαριά έλαια είναι ασθενέστερη και οι κορυφές φθορισμού κυμαίνονται από 325nm (κορυφή ελαιόλαδου) έως 440nm (κορυφή ιχθυέλαιου). Το δείγμα αυτό μετρήθηκε δύο φορές σε διαφορετικές χρονικές στιγμές κρατώντας τον χρόνο ολοκλήρωσης σταθερό και αλλάζοντας τον αριθμό των σαρώσεων.



Εικόνα 5.33: Φάσμα ελαιόλαδου. Μέτρηση 1 (11/6/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 2s.
Αριθμός σαρώσεων: 10

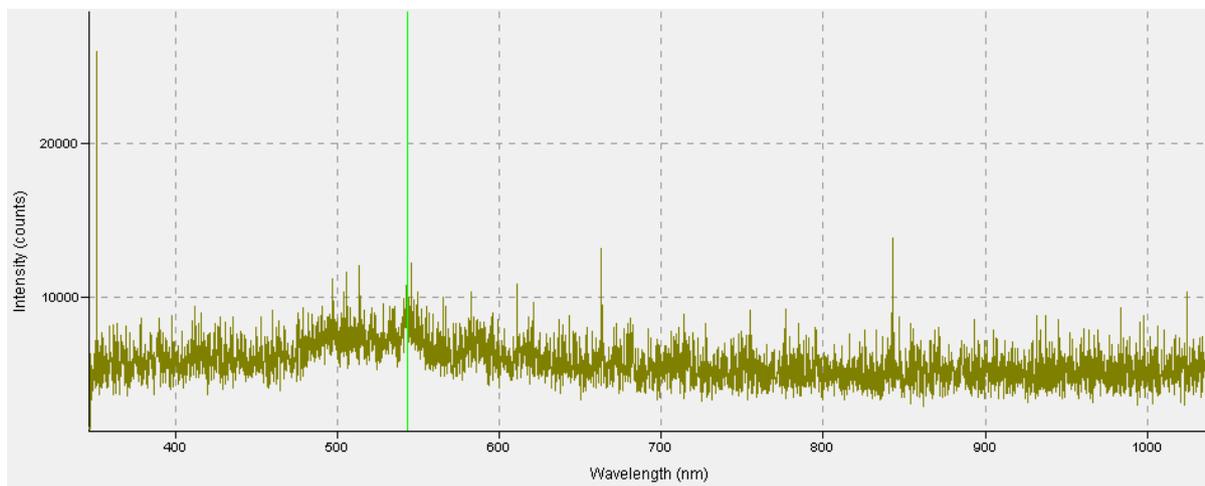


Εικόνα 5.34: Φάσμα ελαιόλαδου. Μέτρηση 2 (26/7/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 5s.
Αριθμός σαρώσεων: 5

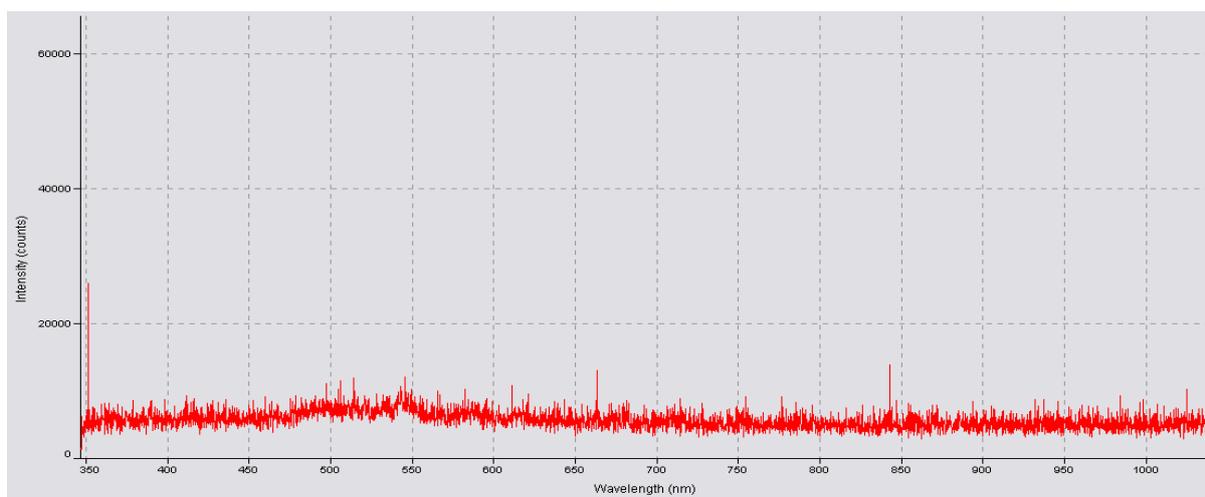
Και στις δύο μετρήσεις παρουσιάζεται μία κορυφή φθορισμού κοντά στα 680nm. Η κορυφή αυτή όμως δεν συμπίπτει με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας όπου το επίπεδο φθορισμού του ελαιόλαδου είναι στα 325nm για μήκος κύματος διέγερσης στα 308nm. Βρίσκεται κοντά όμως στην περιοχή φθορισμού της χλωροφύλλης (685nm). Καταλήξαμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η κορυφή αυτή πιθανόν οφείλεται στο χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα του δείγματος.

Δείγμα Νο9: Ηλιέλαιο

Το δείγμα αυτό κατατάσσεται στην κατηγορία των βαρέων ελαίων (crude oils). Πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις σε διαφορετικές χρονικές στιγμές διατηρώντας σταθερό τον αριθμό των σαρώσεων και αλλάζοντας κάθε φορά τον χρόνο ολοκλήρωσης.



Εικόνα 5.35: Φάσμα ηλιέλαιου. Μέτρηση 1 (11/6/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 5s. Αριθμός σαρώσεων: 10

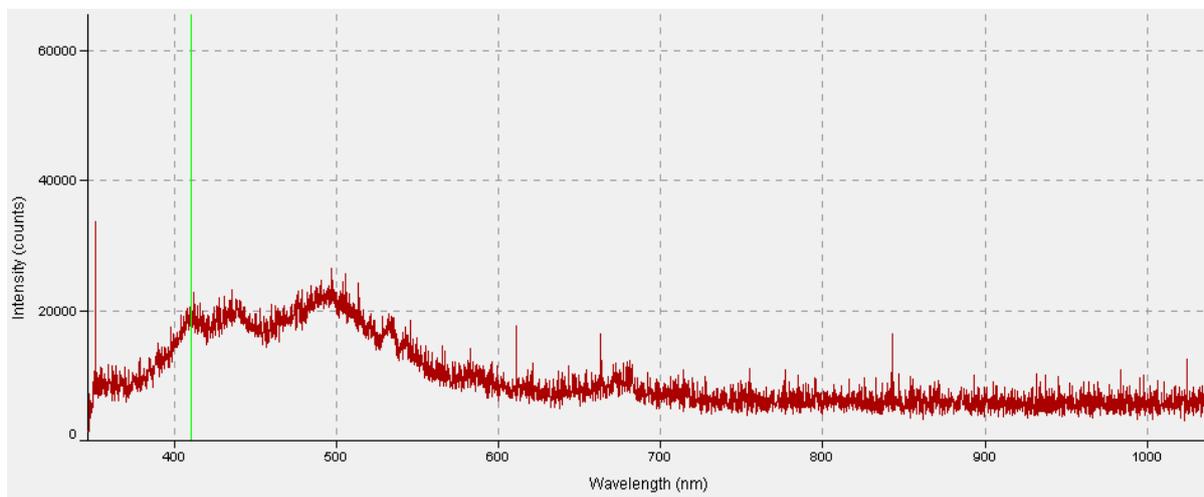


Εικόνα 5.36: Φάσμα ηλιέλαιου. Μέτρηση 2 (26/7/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 6s. Αριθμός σαρώσεων: 10

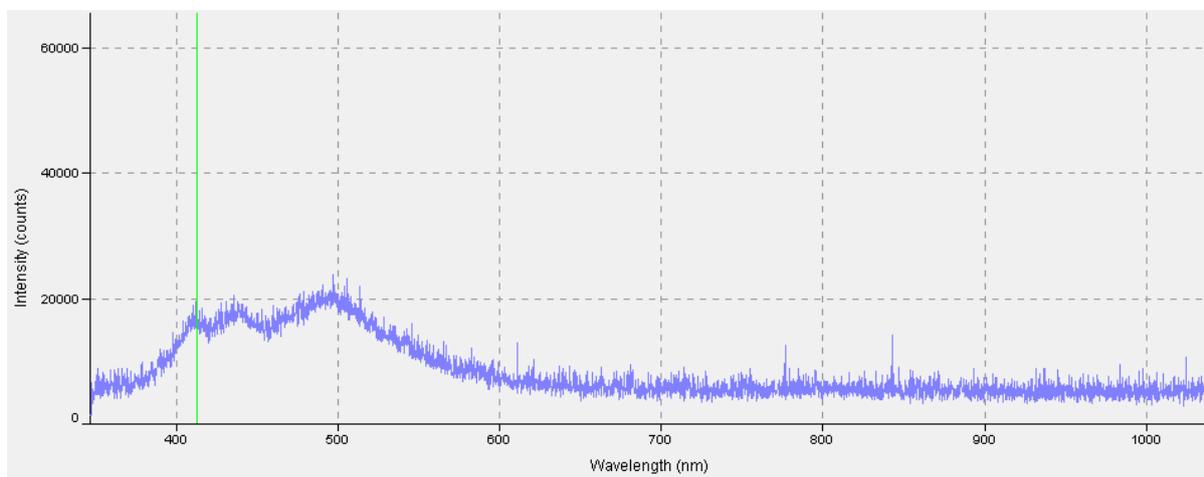
Τα φάσματα που λήφθηκαν και στις δύο μετρήσεις είναι γενικά επίπεδα και δεν παρουσιάζουν κάποιο ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον. Η μορφή τους αυτή είναι αναμενόμενη καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [68], όσο αυξάνεται το ιξώδες ενός δείγματος τόσο πιο δύσκολη γίνεται η ανίχνευσή του, εξαιτίας της μείωσης της έντασης φθορισμού.

Δείγματα Νο10, Νο11: Βενζίνες

Τα δείγματα αυτά προέρχονται από δύο τύπους βενζίνης, Super και Αμόλυβδη αντίστοιχα, 95 οκτανίων της εταιρείας CYCLON. Για κάθε ένα από αυτά πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις σε διαφορετικές χρονικές στιγμές αλλάζοντας κάθε φορά τόσο τον χρόνο ολοκλήρωσης όσο και τον αριθμό των σαρώσεων.

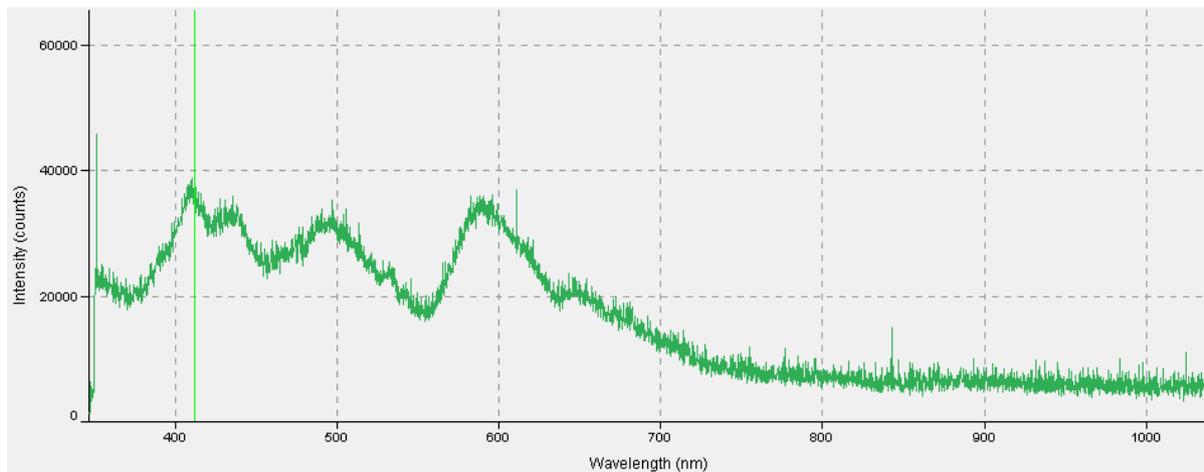


Εικόνα 5.37: Φάσμα βενζίνης Super (95 οκτάνια) της εταιρείας CYCLON). Μέτρηση 1 (11/6/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 6s. Αριθμός σαρώσεων: 10

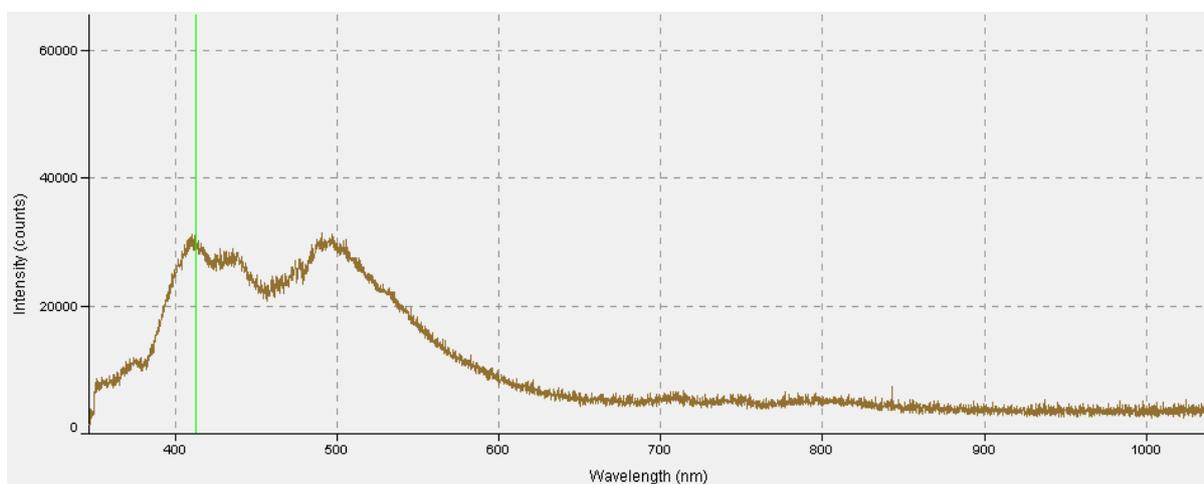


Εικόνα 5.38: Φάσμα βενζίνης Super (95 οκτάνια) της εταιρείας CYCLON). Μέτρηση 2 (26/7/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 5s. Αριθμός σαρώσεων: 10

Οι κορυφές φθορισμού που εμφανίζονται και στις δύο μετρήσεις του δείγματος (βενζίνη Super) είναι περισσότερες από μία με χαρακτηριστικότερη εκείνη στα 490nm περίπου. Οι κορυφές φθορισμού κατά την πρώτη μέτρηση (11/6/2010) είναι στα: 408nm, 435nm, 494nm, 533nm. Κατά την δεύτερη (26/7/2010) όπου ο χρόνος ολοκλήρωσης έχει μειωθεί κατά 1s οι κορυφές εντοπίζονται στα: 410nm, 437nm, 495nm.



Εικόνα 5.39: Φάσμα αμόλυβδης βενζίνης (95 οκτάνια) της εταιρείας CYCLON). Μέτρηση 1 (11/6/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 5s. Αριθμός σαρώσεων: 10



Εικόνα 5.40: Φάσμα αμόλυβδης βενζίνης (95 οκτάνια) της εταιρείας CYCLON). Μέτρηση 2 (26/7/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 3s. Αριθμός σαρώσεων: 5

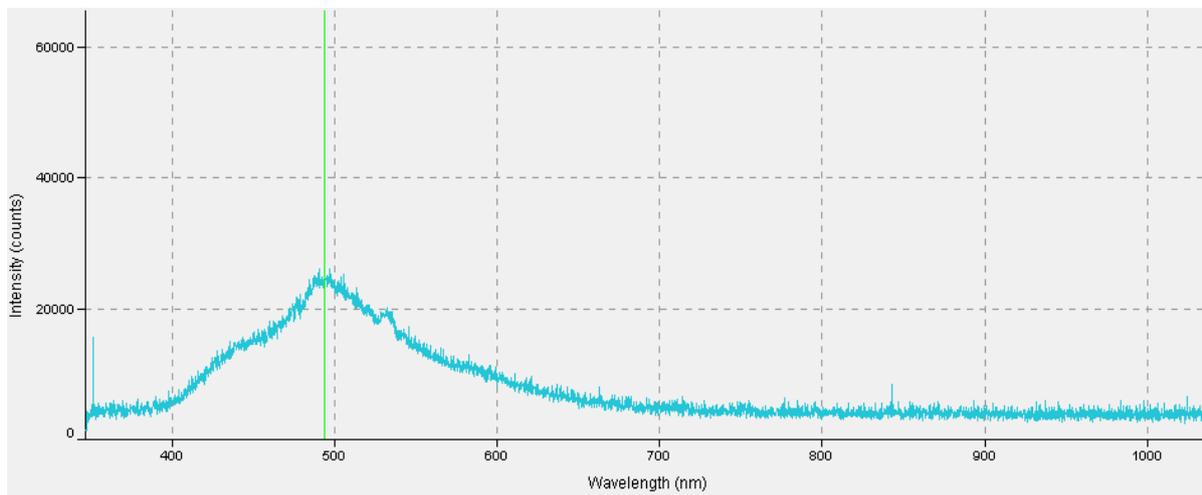
Ομοίως, οι κορυφές φθορισμού που προκύπτουν από το φάσμα της αμόλυβδης βενζίνης είναι περισσότερες από μία.

Μέτρηση 1 (11/6/2010): 409nm, 432nm, 496nm, 592nm, 650nm.

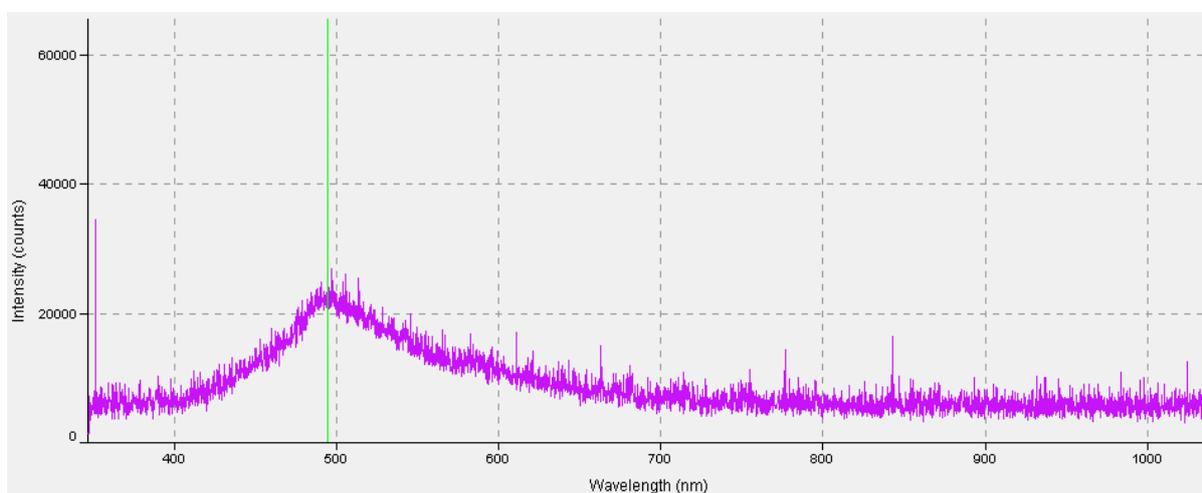
Μέτρηση 2 (26/7/2010): 413nm, 438nm, 495nm.

Δείγμα Νο12: Πετρέλαιο θέρμανσης

Το δείγμα του πετρελαίου θέρμανσης προέρχεται από την εταιρεία CYCLON. Πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις του δείγματος σε διαφορετικές χρονικές στιγμές αλλάζοντας κάθε φορά τόσο τον χρόνο ολοκλήρωσης όσο και τον αριθμό των σαρώσεων. Από τα παρακάτω φάσματα διακρίνεται μία καθαρή κορυφή φθορισμού υψηλής έντασης στα 490nm περίπου.



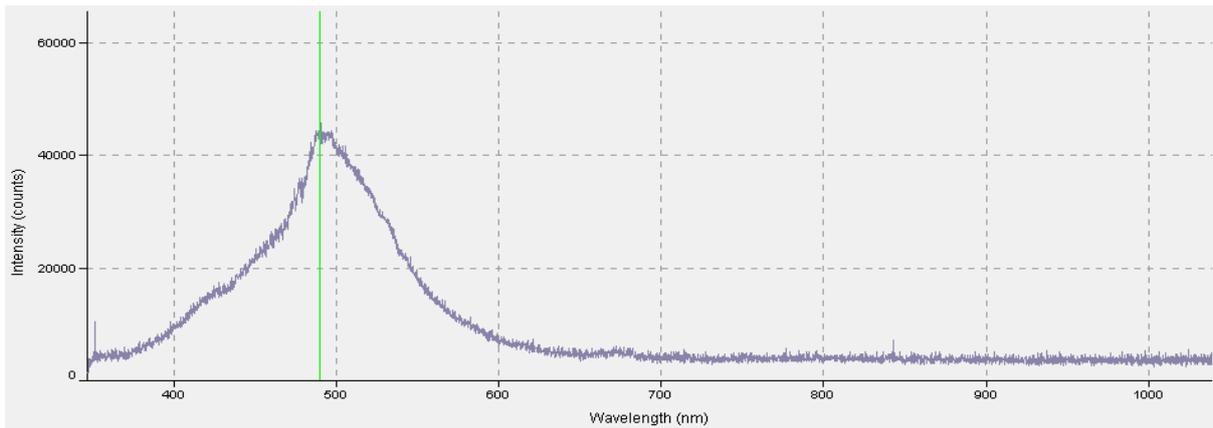
Εικόνα 5.41: Φάσμα πετρελαίου θέρμανσης της εταιρείας CYCLON). Μέτρηση 1 (7/6/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 2s. Αριθμός σαρώσεων: 100



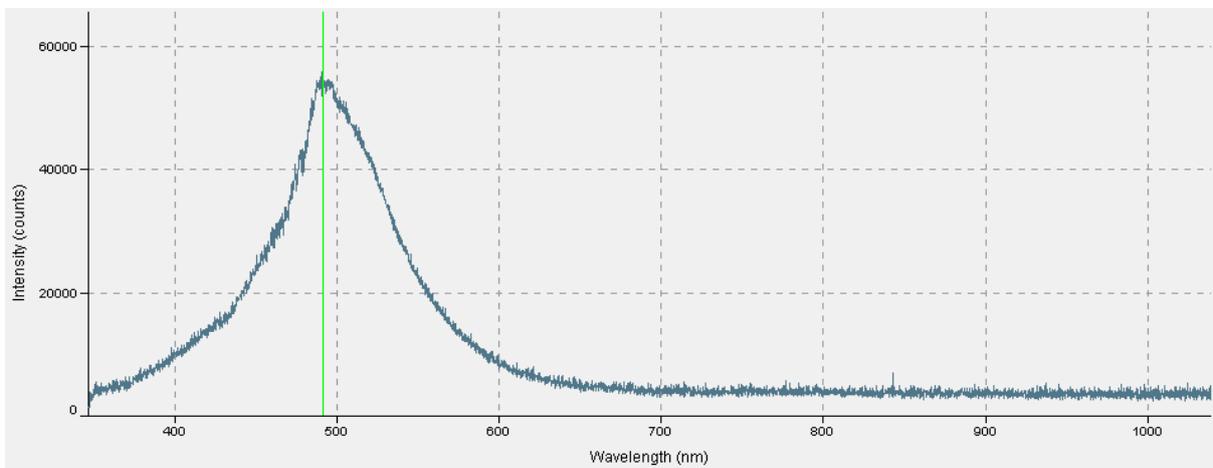
Εικόνα 5.42: Φάσμα πετρελαίου θέρμανσης της εταιρείας CYCLON). Μέτρηση 2 (26/7/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 6s. Αριθμός σαρώσεων: 10

Δείγμα Νο13: Πετρέλαιο κίνησης

Το δείγμα αυτό προέρχεται επίσης από την εταιρεία CYCLON. Πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις του δείγματος σε διαφορετικές χρονικές στιγμές διατηρώντας σταθερά τόσο τον χρόνο ολοκλήρωσης όσο και τον αριθμό των σαρώσεων. Από τα παρακάτω φάσματα διακρίνεται μία καθαρή κορυφή φθορισμού υψηλής έντασης στα 490nm περίπου.



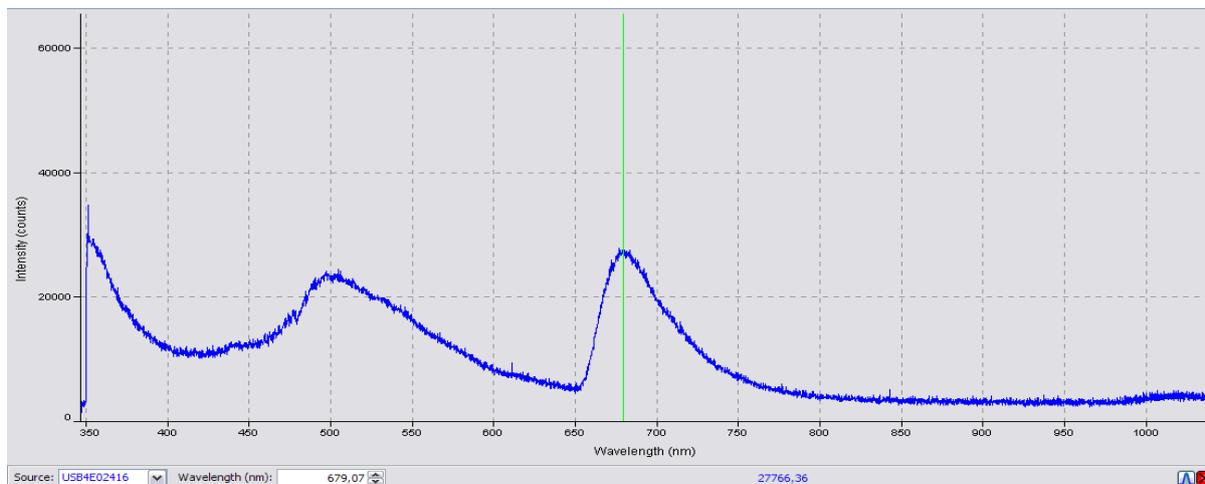
Εικόνα 5.43: Φάσμα πετρελαίου κίνησης της εταιρείας CYCLON). Μέτρηση 1 (11/6/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 2s. Αριθμός σαρώσεων: 10



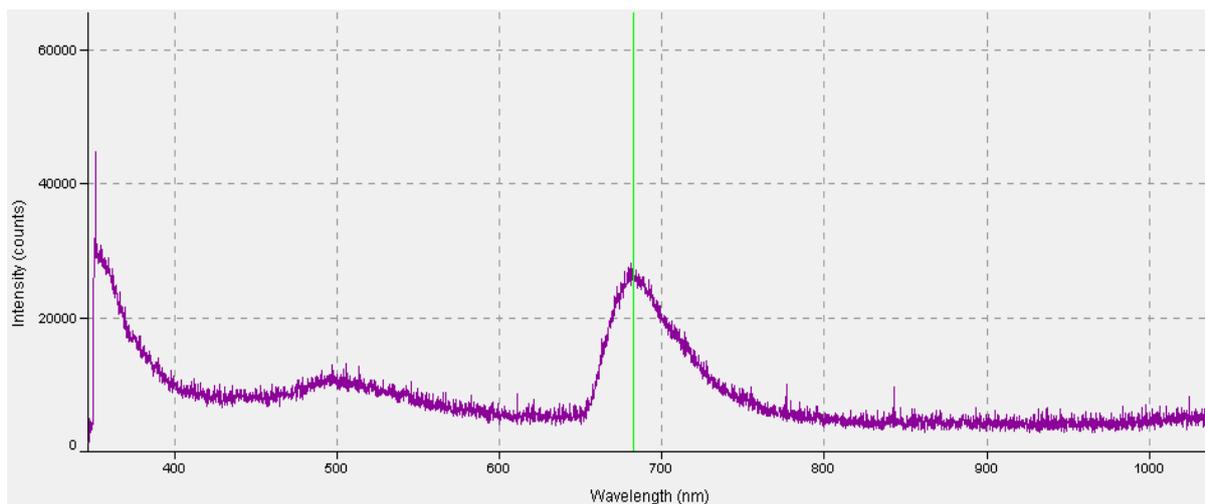
Εικόνα 5.44: Φάσμα πετρελαίου κίνησης της εταιρείας CYCLON). Μέτρηση 2 (26/7/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 2s. Αριθμός σαρώσεων: 10

Παρά το γεγονός ότι ο χρόνος ολοκλήρωσης και ο αριθμός των σαρώσεων διατηρήθηκαν σταθερά και στις δύο μετρήσεις του πετρελαίου κίνησης, παρατηρώντας τα παραπάνω φάσματα διακρίνεται μία εμφανής αύξηση της έντασης του φθορισμού. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αλλαγή της ισχύος του Nd:YAG laser από τα 800mV που είχε οριστεί αρχικά (11/6/2010) στα 850mV (26/7/2010).

Δείγμα Νο14: Κηροζίνη θέρμανσης



Εικόνα 5.45: Φάσμα κηροζίνης θέρμανσης. Μέτρηση 1 (4/6/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 1s. Αριθμός σαρώσεων: 1



Εικόνα 5.46: Φάσμα κηροζίνης θέρμανσης. Μέτρηση 2 (26/7/2010). Χρόνος ολοκλήρωσης: 3s. Αριθμός σαρώσεων: 10

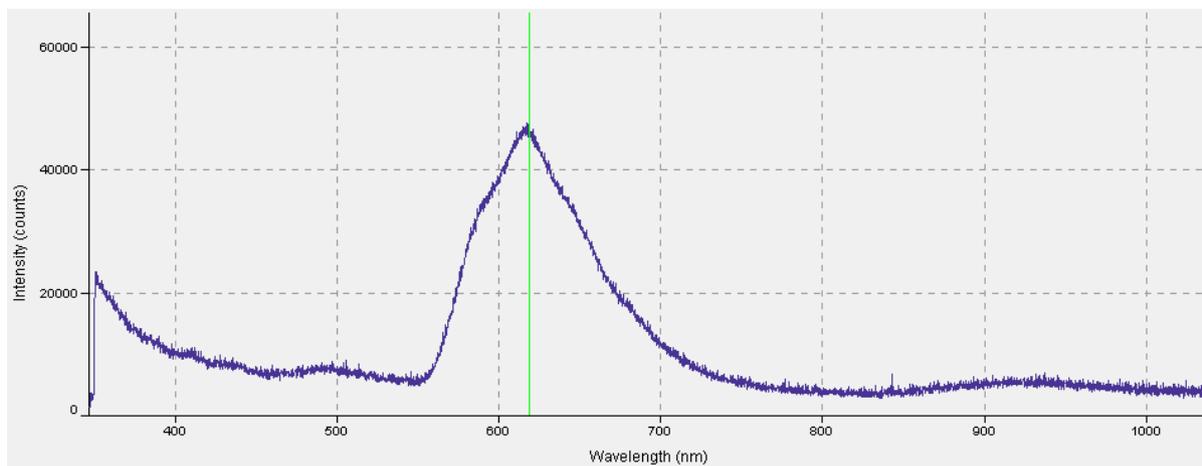
Οι κορυφές φθορισμού της κηροζίνης θέρμανσης εντοπίζονται στα 350nm, 500nm, 680nm. Παρόλο που είναι ελαφρύτερο προϊόν πετρελαίου από το αργό πετρέλαιο οι κορυφές της είναι φανερά μετατοπισμένες προς τα δεξιά σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα φθορισμού βαθμονομημένων δειγμάτων τα οποία μας παραχωρήθηκαν από το εργαστήριο «Λιπαντικών και Καυσίμων» της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Βαθμονομημένα δείγματα από τους Χημικούς Μηχανικούς

Δείγμα Νο15: Αλκύλιο

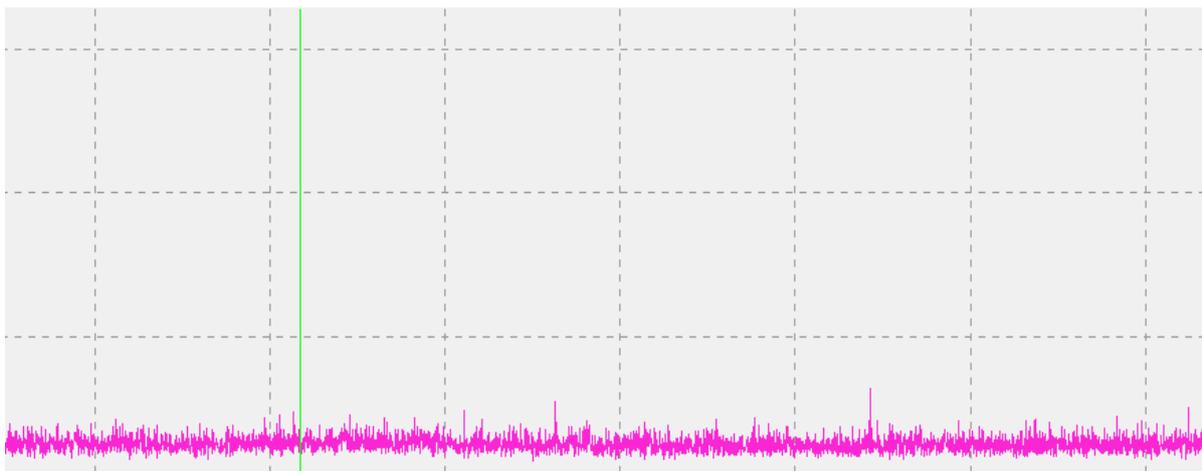
Αλκύλιο ονομάζεται η ομάδα που προκύπτει αν αφαιρεθεί από αλκάνιο ένα άτομο υδρογόνου. Η κορυφή φθορισμού του εντοπίζεται στα 620nm.



Εικόνα 5.47: Φάσμα βαθμονομημένου δείγματος αλκυλίου (δείγμα από το εργαστήριο Λιπαντικών και Καυσίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π). Κορυφή φθορισμού στα 620nm. Χρόνος ολοκλήρωσης: 5s. Αριθμός σαρώσεων: 10 scans

Δείγμα Νο16: Βιοντίζελ

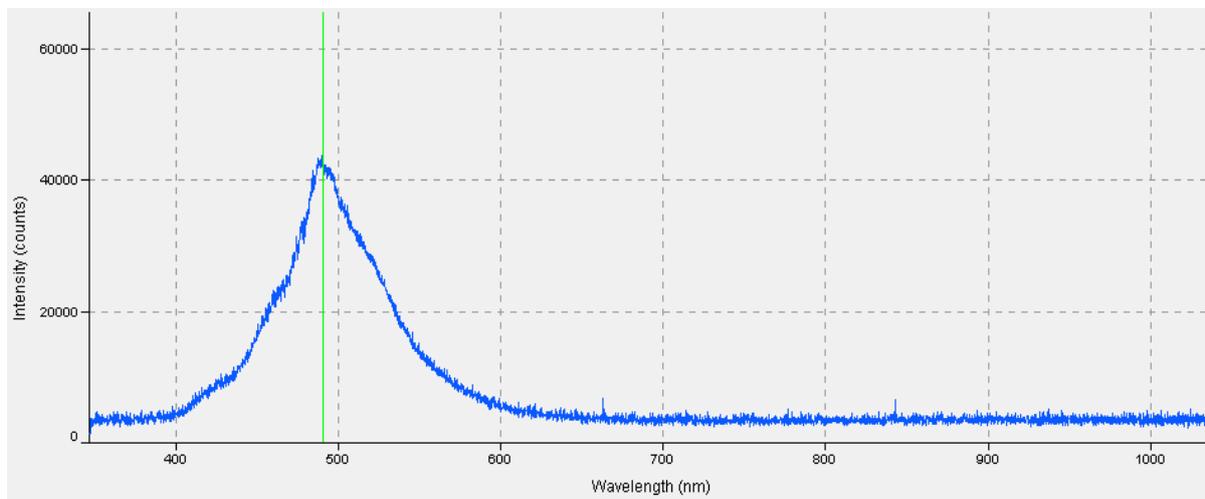
Το βιοντίζελ παράγεται από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη με τη μέθοδο της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων που αποτελούν το κύριο συστατικό τους. Αποτελεί ένα άριστο υποκατάστατο του συμβατικού ντίζελ και μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτούσιο ή σε μίγματα στους ήδη υπάρχοντες πετρελαιοκινητήρες. Το φάσμα φθορισμού του δεν παρουσιάζει κάποιο αξιόλογο ενδιαφέρον.



Εικόνα 5.48: Φάσμα βαθμονομημένου δείγματος βιοντίζελ (δείγμα από το εργαστήριο Λιπαντικών και Καυσίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π). Χρόνος ολοκλήρωσης: 5s. Αριθμός σαρώσεων: 10 scans

Δείγμα Νο17: Πετρέλαιο κίνησης

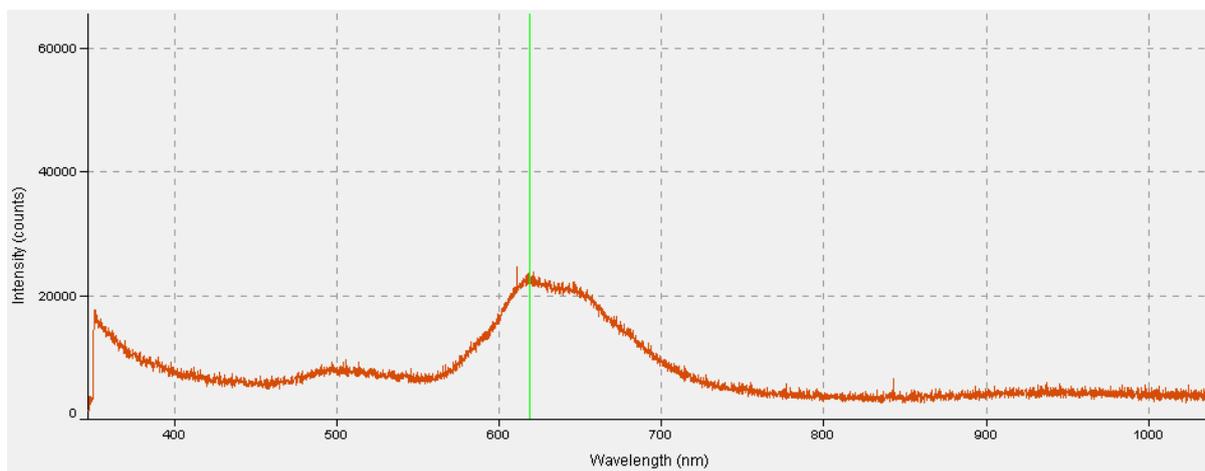
Η κορυφή φθορισμού του εντοπίζεται περίπου στα 490nm, αποτέλεσμα που συμφωνεί απόλυτα με τη βιβλιογραφία.



Εικόνα 5.49: Φάσμα βαθμονομημένου δείγματος πετρελαίου κίνησης (δείγμα από το εργαστήριο Λιπαντικών και Καυσίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π). Κορυφή φθορισμού στα 490nm. Χρόνος ολοκλήρωσης: 2s. Αριθμός σαρώσεων: 5 scans

Δείγμα Νο18: ETBE (αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας)

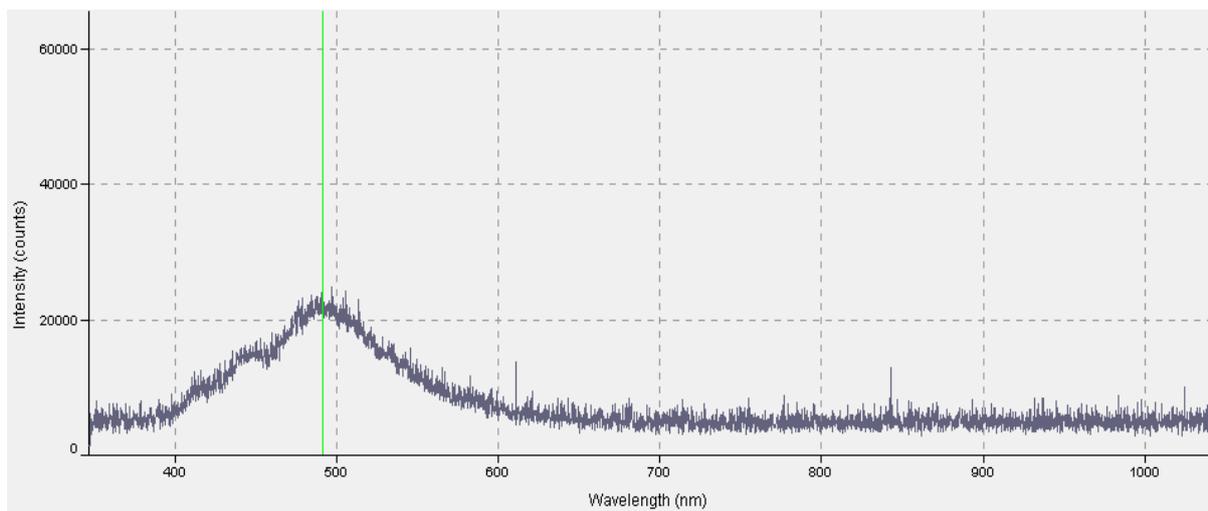
Το ETBE είναι ένα ακόμα πρόσθετο της βενζίνης που παράγεται από την τριτογενή βουτυλική αλκοόλη. Δημιουργείται με αιθανόλη και έχει χαμηλή πίεση ατμών και καλή απόδοση οκτανίων.



Εικόνα 5.50: Φάσμα βαθμονομημένου δείγματος ETBE - αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας (δείγμα από το εργαστήριο Λιπαντικών και Καυσίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π). Κορυφή φθορισμού στα 620nm. Χρόνος ολοκλήρωσης: 2s. Αριθμός σαρώσεων: 10 scans

Δείγμα No19: Reformat

Η καταλυτική αναμόρφωση είναι μια χημική διαδικασία που χρησιμοποιείται για τη μετατροπή προϊόντων πετρελαίου διύλιστηρίων από χαμηλό βαθμό οκτανίων σε προϊόντα υψηλού βαθμού οκτανίων που ονομάζονται reformates και είναι συστατικά του υψηλού βαθμού οκτανίων. Βασικά, η διαδικασία αυτή οργανώνει εκ νέου τη δομή των μορίων των υδρογονανθράκων.

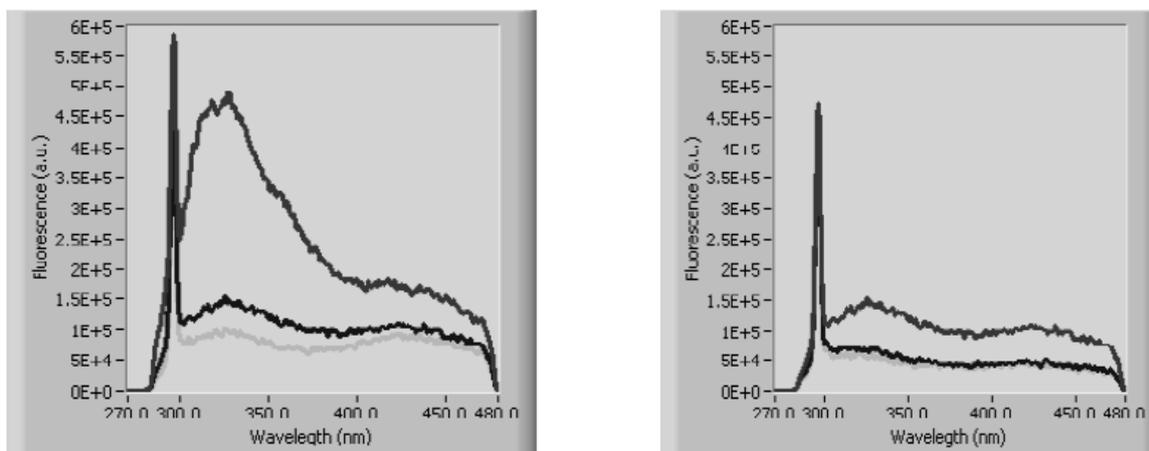


Εικόνα 5.51: Φάσμα βαθμονομημένου δείγματος Reformat (δείγμα από το εργαστήριο Λιπαντικών και Καυσίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π). Κορυφή φθορισμού στα 490nm. Χρόνος ολοκλήρωσης: 5s. Αριθμός σαρώσεων: 10 scans

5.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

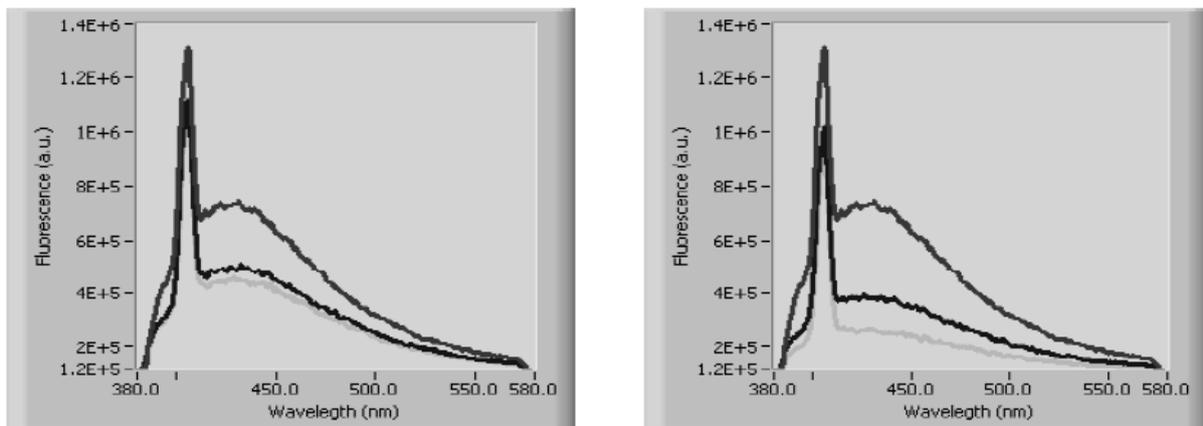
Παρακάτω παρουσιάζεται μία σύντομη περιγραφή διαφόρων ερευνών στις οποίες μελετήθηκαν αντίστοιχα δείγματα. Στη συνέχεια, συγκρίνουμε τα αποτελέσματά τους με αυτά που λάβαμε κατά τη διάρκεια της δικής μας μελέτης.

1) Σκοπός της μελέτης των Jeni Ciuciu et al., 2006 [65] ήταν η ανίχνευση ρυπαντών στη Μαύρη Θάλασσα, στα παράλια της Ρουμανίας. Ως πηγή διέγερσης διαλυμένων οργανικών ουσιών (DOM), προϊόντων πετρελαίου και χλωροφύλλης χρησιμοποιήθηκε ένα Nd:YAG laser στην δεύτερη, τρίτη και τέταρτη αρμονική του (266nm, 355nm, 532nm αντίστοιχα). Τα δείγματα λήφθηκαν από τρεις διαφορετικούς σταθμούς σε διαφορετική απόσταση ο κάθε ένας από το λιμάνι και σε διαφορετικό βάθος. Για κάθε κατηγορία ρυπαντών που αναφέρθηκε παραπάνω χρησιμοποιήθηκε διαφορετικό μήκος κύματος διέγερσης. Συγκεκριμένα: διαλυμένες οργανικές ουσίες (DOM) → 355nm, προϊόντα και παράγωγα πετρελαίου → 266nm, χλωροφύλλη → 532nm.



Εικόνα 5.52: Το πρώτο διάγραμμα παρουσιάζει τα φάσματα φθορισμού από τρεις διαφορετικούς σταθμούς στα παράλια της Ρουμανίας ενώ το δεύτερο δείχνει τα φάσματα φθορισμού που λήφθηκαν από διαφορετικό βάθος: 0, 5m, 10m. Μήκος κύματος διέγερσης: 266nm [65]

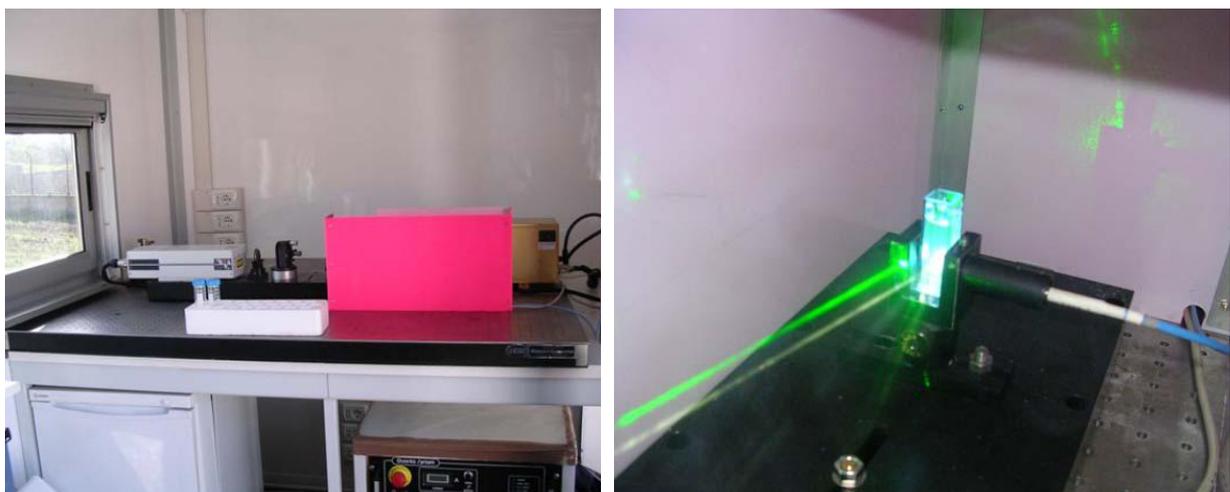
Στη παραπάνω εικόνα παρουσιάζονται τα φάσματα φθορισμού επιφανειακού νερού της Μαύρης Θάλασσας. Η διέγερση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με μήκος κύματος 266nm. Παρατηρούνται τρεις κορυφές, η πρώτη αντιστοιχεί στη σκέδαση Raman, η δεύτερη στην παρουσία προϊόντων πετρελαίου (325nm) και η τρίτη στην συγκέντρωση των διαλυμένων οργανικών ουσιών (423nm). Σύμφωνα με το δεύτερο διάγραμμα, όσο αυξάνεται η απόσταση από την ακτή και το βάθος στο οποίο πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία, η ρύπανση μειώνεται.



Εικόνα 5.53: Το πρώτο διάγραμμα παρουσιάζει τα φάσματα φθορισμού από τρεις σταθμούς στα παράλια της Ρουμανίας ενώ το δεύτερο δείχνει τα φάσματα φθορισμού που λήφθηκαν από διαφορετικό βάθος: 0, 5m, 10m. Μήκος κύματος διέγερσης: 355nm [65]

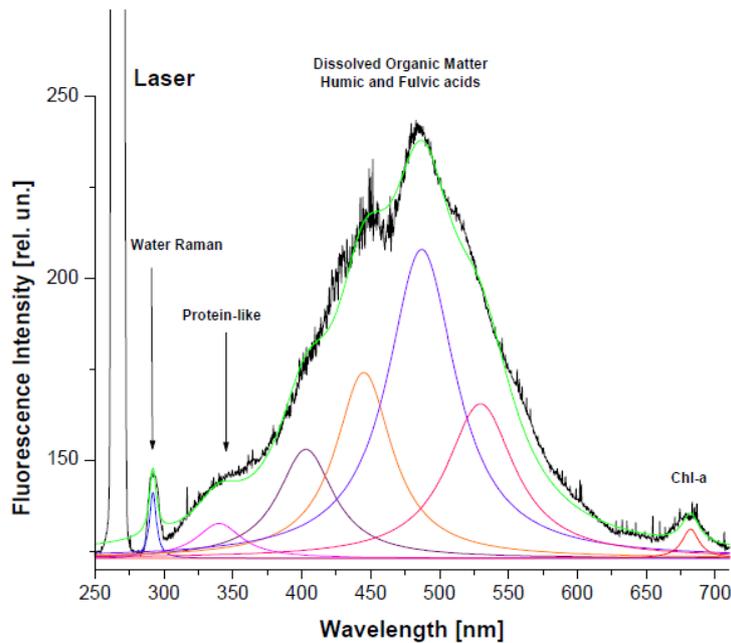
Μελετώντας προσεκτικά τις δύο παραπάνω εικόνες (Εικόνες 5.52 – 5.53) παρατηρούμε ότι τα φάσματα φθορισμού δεν παρουσιάζουν ουσιαστικές μεταβολές, παρόλο που η διέγερσή τους έγινε με διαφορετικό μήκος κύματος. Η κορυφή εξαιτίας της σκέδασης Raman εντοπίζεται τώρα στα 404nm ενώ η κορυφή που παρατηρείται περίπου στα 430nm, αντιστοιχεί στην παρουσία προϊόντων πετρελαίου και διαλυμένων οργανικών ουσιών. Και εδώ, σύμφωνα με το δεύτερο διάγραμμα όσο αυξάνεται η απόσταση από την ακτή και το βάθος στο οποίο πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία, η ρύπανση μειώνεται.

2) Η μελέτη που ακολουθεί πραγματοποιήθηκε στην περιοχή της Σισιλιάνας στην Ιταλία (Aristipirini et al, 2004) [66]. Στόχος ήταν ο εντοπισμός και η καταγραφή ρυπογόνων ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον. Παρακάτω παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που στήθηκε για τον σκοπό αυτό.



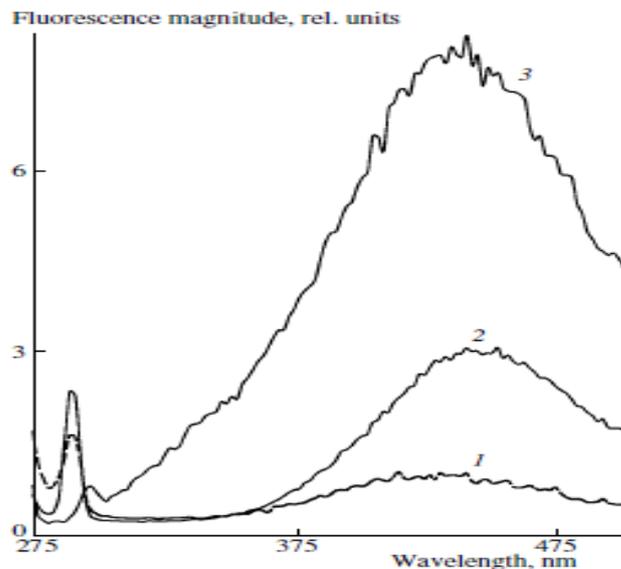
Εικόνα 5.54: Η διάταξη εξοπλίστηκε με δύο πηγές διέγερσης των δειγμάτων (Nd:YAG laser: 266nm, Nd:YAG laser: 355nm). Η οπτική ίνα συλλογής τοποθετήθηκε σε γωνία 90°

Τα αποτελέσματα της παραπάνω έρευνας συνοψίζονται στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 5.55):



Εικόνα 5.55: Φάσμα φθορισμού δείγματος φυσικού νερού. Μήκος κύματος διέγερσης: 266nm [66]

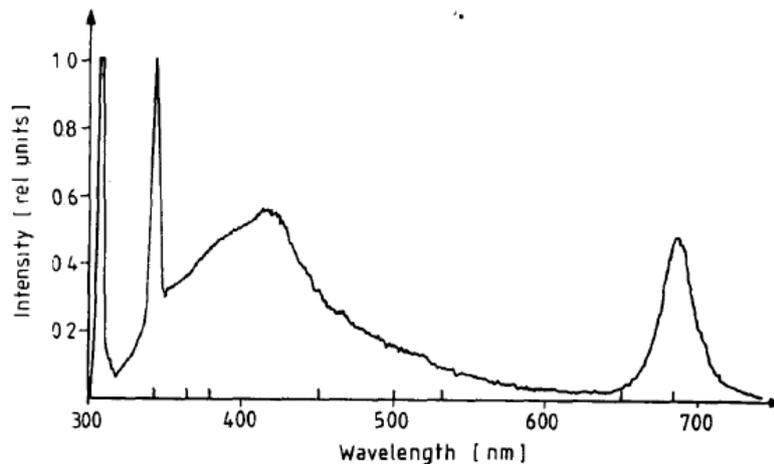
3) Η έρευνα των Fedorov et al, 2004 [67] στόχευε στη μελέτη ρυπαντών που ενδέχεται να υπάρχουν σε αποσταγμένο και μη νερό με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας του laser επαγόμενου φθορισμού. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που επιλέχθηκε για την διέγερση των δειγμάτων ήταν 266nm (τέταρτη αρμονική). Τα lasers που χρησιμοποιούνται για τη διέγερση των οργανικών ουσιών που περιέχονται στο νερό εκπέμπουν κυρίως στο κοντινό υπέρυθρο στα 337nm (laser αζώτου), 308nm, 280 – 330nm.



Εικόνα 5.56: Φάσματα φθορισμού από δείγματα υδάτων διαφορετικών περιοχών. (1) προάστιο Novosibirsk, (2) πόσιμο νερό από την περιοχή Novosibirsk, (3) δείγμα από τη λίμνη Bezymyznoe [67]

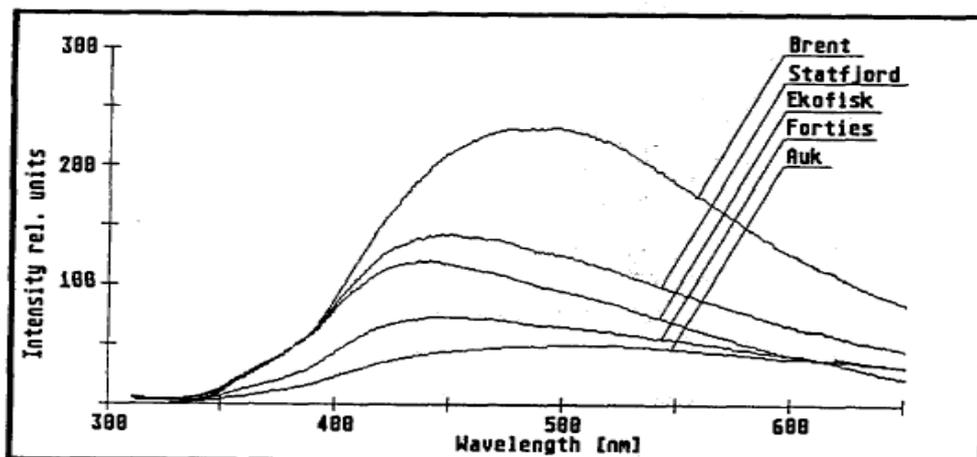
Οι κορυφές φθορισμού και των τριών δειγμάτων εντοπίζονται στα 420 - 450nm, γεγονός που πιστοποιεί ότι το νερό της λίμνης (3) παρουσιάζει υψηλή συγκέντρωση διαλυμένων οργανικών ουσιών με αποτέλεσμα να χαρακτηριστεί ως μη πόσιμο.

4) Σκοπός της έρευνας των Hengsternann και Reuter, 1990 [68] ήταν η φασματοσκοπική μελέτη πετρελαιοκηλίδων που εντοπίζονται στην επιφάνεια της θάλασσας. Σύμφωνα με τους ερευνητές, διαφορετικά είδη πετρελαίου παράγουν διαφορετικά φάσματα φθορισμού (αλλαγή έντασης, σχήματος) με αποτέλεσμα να διευκολύνεται ο διαχωρισμός τους.



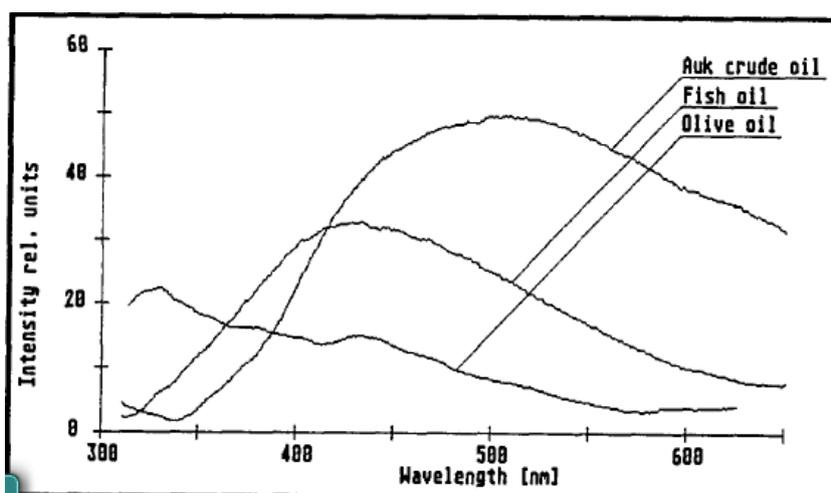
Εικόνα 5.57: Φάσμα εκπομπής από δείγμα φυσικού νερού του German Bight. Μήκος κύματος διέγερσης: 308nm [68]

Οι κορυφές στα 308nm και στα 344nm εμφανίζονται εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης και της σκέδασης Raman αντίστοιχα. Η κορυφή φθορισμού που εντοπίζεται στα 420nm προέρχεται από την παρουσία διαλυμένων οργανικών ουσιών, ενώ η κορυφή στα 685nm αντιστοιχεί στην παρουσία χλωροφύλλης.



Εικόνα 5.58: Ο φθορισμός διαφόρων βαρέων πετρελαίων από τη Βόρεια Θάλασσα. Μήκος κύματος διέγερσης: 308nm. Οι κορυφές φθορισμού κυμαίνονται από τα 410nm έως τα 500nm [68]

Ως βαριά έλαια (crude oils) χαρακτηρίζονται εκείνα που εμφανίζουν υψηλό ιξώδες. Διακρίνονται σε: βαριά καύσιμα, λάδι ψαριών, μαγειρικό λάδι.

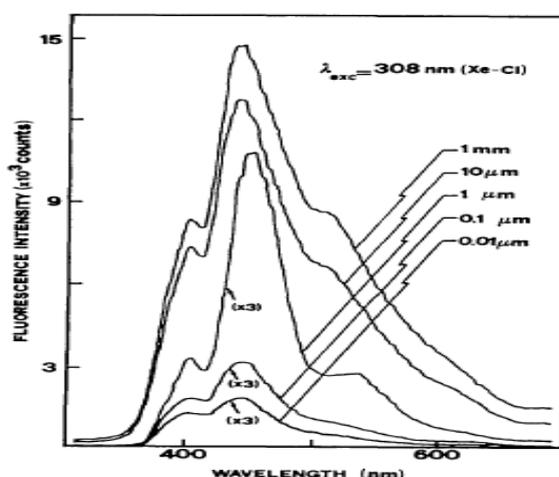


Εικόνα 5.59: Φάσματα φθορισμού από λάδι ψαριού και ελαιόλαδο. Η καμπύλη του πετρελαίου Auk τοποθετήθηκε για να συγκριθεί η ένταση του φθορισμού με την αντίστοιχη των πετρελαίων [68]

Από τα παραπάνω φάσματα φθορισμού συμπεραίνουμε ότι όσο αυξάνεται το ιξώδες ενός δείγματος, γίνεται πιο δύσκολη η ανίχνευσή του, εξαιτίας της μείωσης της έντασης φθορισμού.

5) Η έρευνα που παρουσιάζεται στην συνέχεια (Burlamacchi et al., 1983) [69] στόχευε στη σύγκριση των φασμάτων φθορισμού των πετρελαιοκηλίδων με το μήκος κύματος διέγερσής τους. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά laser που εκπέμπουν σε διαφορετικό μήκος κύματος: KrF (249,5nm), XeCl (308nm), N₂ (337nm). Τα καλύτερα αποτελέσματα λήφθηκαν με το XeCl (308nm) laser.

Όταν μία κηλίδα πετρελαίου διεγείρεται από μία πηγή φωτός, τότε το σήμα φθορισμού που λαμβάνεται προέρχεται τόσο από την κηλίδα όσο και από τις διαλυμένες οργανικές ουσίες που μπορεί να υπάρχουν μέσα στο θαλασσινό νερό. Επομένως, σύμφωνα με την παρακάτω εικόνα, για την λήψη περισσότερο αξιόπιστων αποτελεσμάτων, θα πρέπει το πάχος της κηλίδας να μην είναι μικρότερο από 1μm.



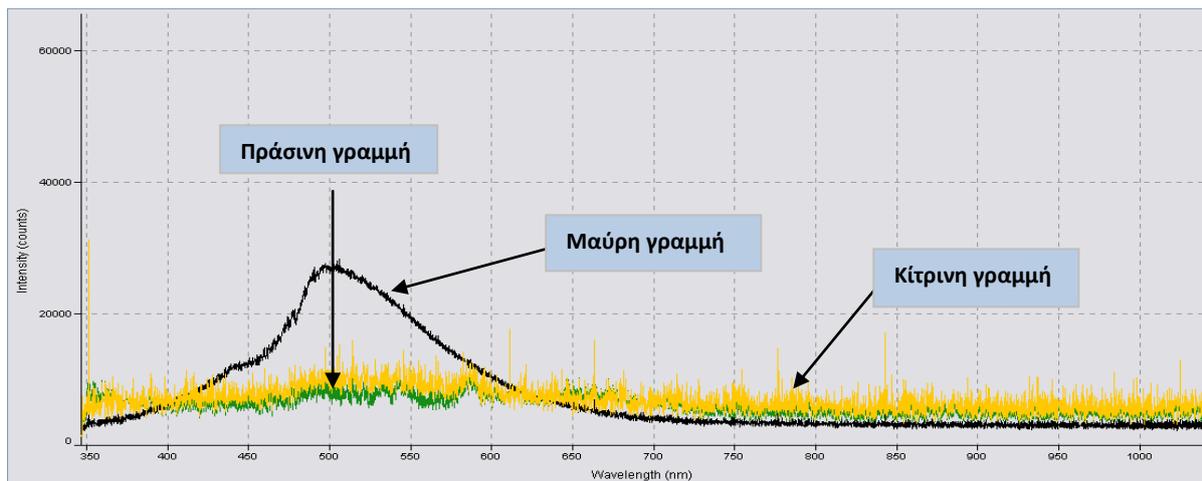
Εικόνα 5.60: Φάσμα φθορισμού αργού πετρελαίου που προέρχεται από την Ρωσία. Μετρήθηκε για πέντε διαφορετικές τιμές πάχους [69]

Συγκρίνοντας τα φάσματα φθορισμού που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μας με τα αντίστοιχα φάσματα των παραπάνω ερευνών, καταλήγουμε στα εξής:

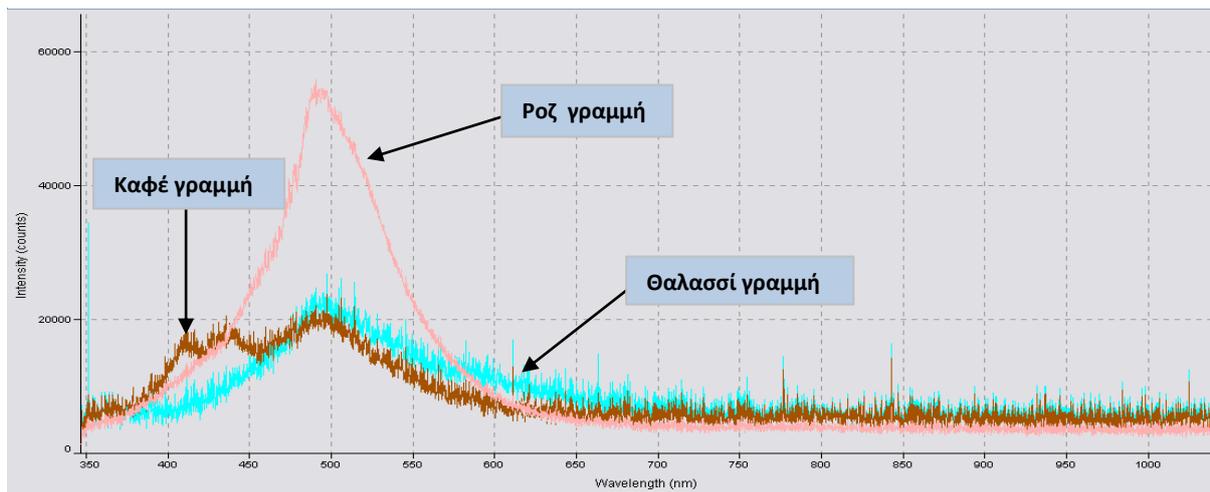
α) κορυφή φθορισμού στα 685nm που θα μας οδηγούσε στο συμπέρασμα ότι υπάρχει συγκέντρωση χλωροφύλλης εντοπίστηκε μόνο στο δείγμα του μαγειρικού ελαιόλαδου, προφανώς εξαιτίας του έντονου πράσινου χρώματός του.

β) Οι κορυφές φθορισμού των πετρελαίων θέρμανσης και κίνησης συμφωνούν απόλυτα με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας.

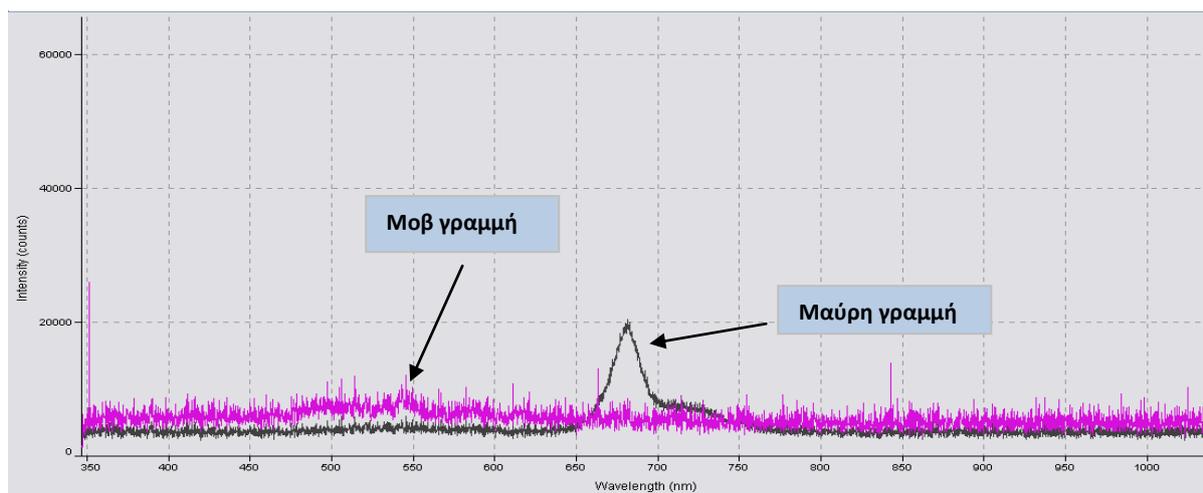
γ) Το δείγμα ηλιελαίου που μετρήθηκε παρουσίαζε επίπεδο φάσμα. Το αποτέλεσμα στην πραγματικότητα ήταν αναμενόμενο, αφού όπως αποδείχθηκε σε έρευνα που παρουσιάστηκε νωρίτερα, τα έλαια με πολύ μεγάλο ιξώδες εμφανίζουν μικρή ένταση φθορισμού.



Εικόνα 5.61: Ενδεικτικά φάσματα φθορισμού της χλωροφύλλης (μαύρη γραμμή) κορυφή φθορισμού στα 500nm και της οργανικής ύλης σε αποσύνθεση (DOM) (κίτρινη και πράσινη γραμμή), σύμφωνα με τις πειραματικές μας μετρήσεις



Εικόνα 5.62: Ενδεικτικά φάσματα φθορισμού του πετρελαίου θέρμανσης (θαλασσί γραμμή) με κορυφή φθορισμού στα 490nm, της βενζίνης super (καφέ γραμμή) με κορυφές φθορισμού στα 410nm, 440nm και 490nm και του πετρελαίου κίνησης (ροζ γραμμή) με κορυφή φθορισμού στα 490nm, σύμφωνα με τις πειραματικές μας μετρήσεις



Εικόνα 5.63: Ενδεικτικά φάσματα φθορισμού του ελαιόλαδου (μαύρη γραμμή) με κορυφή φθορισμού στα 680nm και του ηλιέλαιου (μοβ γραμμή), σύμφωνα με τις πειραματικές μας μετρήσεις

5.6 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ – ΔΙΑΔΟΣΗΣ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ ΑΠΟ ΤΑ ΥΓΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ (ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ)

Για την καταγραφή μίας πληρέστερης εικόνας των οπτικών χαρακτηριστικών των υγρών δειγμάτων, κρίθηκε αναγκαία η μελέτη και άλλων οπτικών ιδιοτήτων τους (απορρόφηση – διάδοση).

Σε μελλοντικές έρευνες, η γνώση των περιοχών μέγιστης απορρόφησης θα μπορούσε να αποτελέσει βασικό κριτήριο στην επιλογή του καταλληλότερου μήκους κύματος διέγερσης των δειγμάτων στα πειράματα φθορισμού. Η διαθέσιμη πηγή φωτός για τις μετρήσεις απορρόφησης (λάμπα βολφραμίου) έχει περιορισμένη εκπομπή στο UV (325 - 400nm), μια φασματική περιοχή στην οποία, βάση βιβλιογραφίας, τα πετρελαιοειδή εμφανίζουν ισχυρή απορρόφηση. Το γεγονός αυτό δεν επιτρέπει τον έλεγχο των οπτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων στην περιοχή των 266nm όπου πραγματοποιήσαμε μετρήσεις φθορισμού. Επομένως, για την καταλληλότητα αυτής της φασματικής περιοχής ανατρέξαμε στη βιβλιογραφία και βασιστήκαμε στα δεδομένα άλλων ερευνών.

Η μέτρηση των συντελεστών απορρόφησης και διάδοσης του φωτός στα υγρά δείγματα πραγματοποιήθηκε με το φασματοφωτόμετρο Novaspec II της εταιρείας Pharmacia Biotech. Το όργανο αυτό, ως φωτεινή πηγή ακτινοβολίας, διαθέτει μία λάμπα βολφραμίου – αλογόνου, η οποία εκπέμπει στο ορατό και το κοντινό υπεριώδες (325 - 900nm).

5.6.1 Το φασματοφωτόμετρο Novaspec II

Το φασματομέτρο είναι ένα όργανο ακριβείας για τη μέτρηση της σύνθεσης του φωτός, τον καθορισμό του δείκτη διάθλασης των στερεών και των υγρών και τη διερεύνηση άλλων οπτικών ιδιοτήτων. Τα οπτικά εξαρτήματα είναι υψηλής ποιότητας ενώ οι μηχανισμοί συγκρότησης και περιστροφής επιτρέπουν ακριβείς μετρήσεις. [70]



Η ενσωματωμένη πηγή φωτός είναι μία λυχνία βολφραμίου – αλογόνου, η οποία εκπέμπει σε ένα ευρύ φάσμα, συνήθως στο ορατό και στο κοντινό υπεριώδες (325 – 900nm). Περιέχει ένα οπτικό διάφραγμα που μπορεί να στρέφεται σε διαφορετικές γωνίες με το πάτημα ενός κουμπιού με αποτέλεσμα μονοχρωματική δέσμη συγκεκριμένου μήκους κύματος κάθε φορά να διέρχεται από τη λεπτή σχισμή (<6nm) ειδικού πετάσματος και να οδηγείται στο δείγμα στην κυβέτα. Το φως που διέρχεται από το δείγμα ανιχνεύεται από ένα φωτοκύτταρο, το οποίο με τη σειρά του δημιουργεί ένα ηλεκτρικό σήμα σε ηλεκτρονικό κύκλωμα με οθόνη (συνήθως ένα γαλβανόμετρο).

Συνοπτικά αναφέρουμε ότι, όταν μια φωτεινή δέσμη με αρχική ένταση I_0 διαδίδεται μέσα στο νερό η έντασή της I ελαττώνεται εκθετικά με την αύξηση της απόστασης x :

$$I = I_0 e^{-c \cdot x} \quad (\text{Σχέση 5.1})$$

όπου c είναι ο συντελεστής εξασθένησης. Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως νόμος Beer – Lambert.

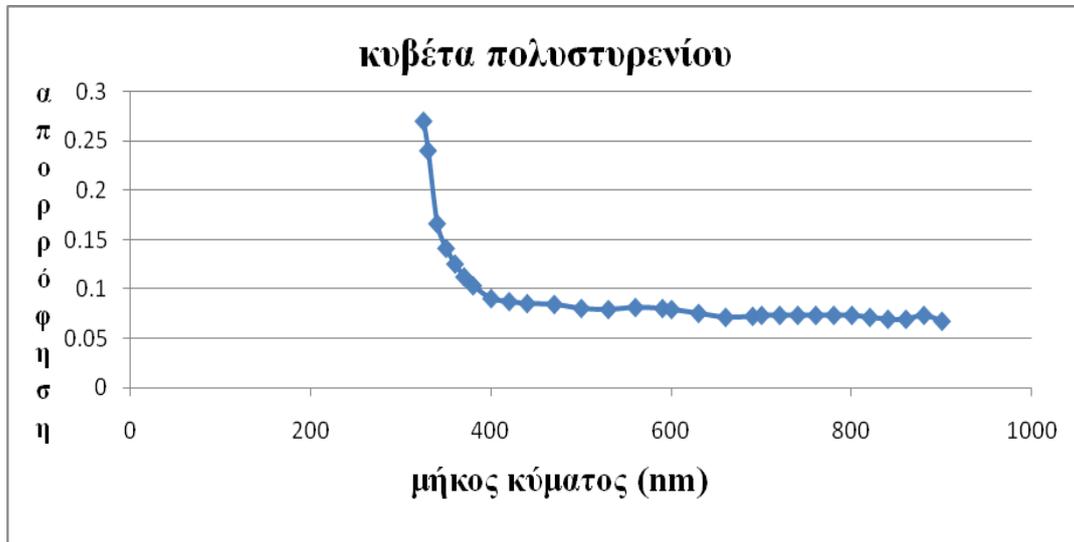
Ο λόγος $(I/I_0) \cdot 100\%$ (Σχέση 5.2) αποδίδει το ποσοστό διέλευσης της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας από το διάλυμα και είναι γνωστό ως διαπερατότητα (%) T . Η διαπερατότητα λαμβάνει τιμές από 0 έως 100%, ενώ συνδέεται με την απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από το διάλυμα μέσω της σχέσης:

$$A = \log_{10}(100/T) \quad (\text{Σχέση 5.3})$$

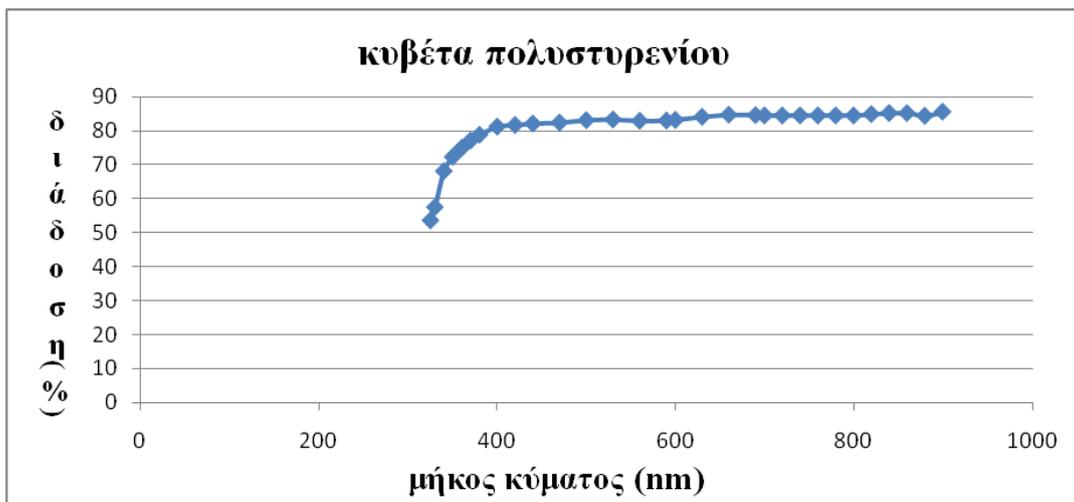
Η απορρόφηση για $T=100\%$ γίνεται ίση με $A = \log_{10}(100/100) = \log_{10}1 = 0$ και για $T=0.1\%$ γίνεται $A = \log_{10}(100/0,1) = \log_{10}1000 = 3$. Συνεπώς το μέγεθος της απορρόφησης παίρνει τιμές σε ένα διάστημα τιμών (0,3).

5.6.2 Παρουσίαση γραφικών παραστάσεων απορρόφησης - διάδοσης

Άδεια κυβέτα



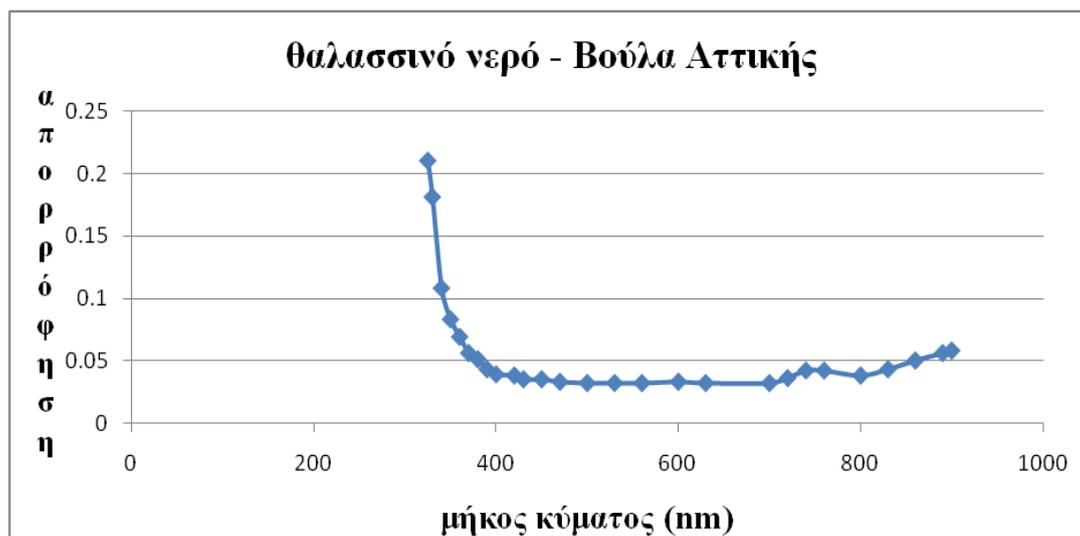
Εικόνα 5.64: Καμπύλη απορρόφησης του φωτός από μία κενή κυβέτα πολυστυρενίου



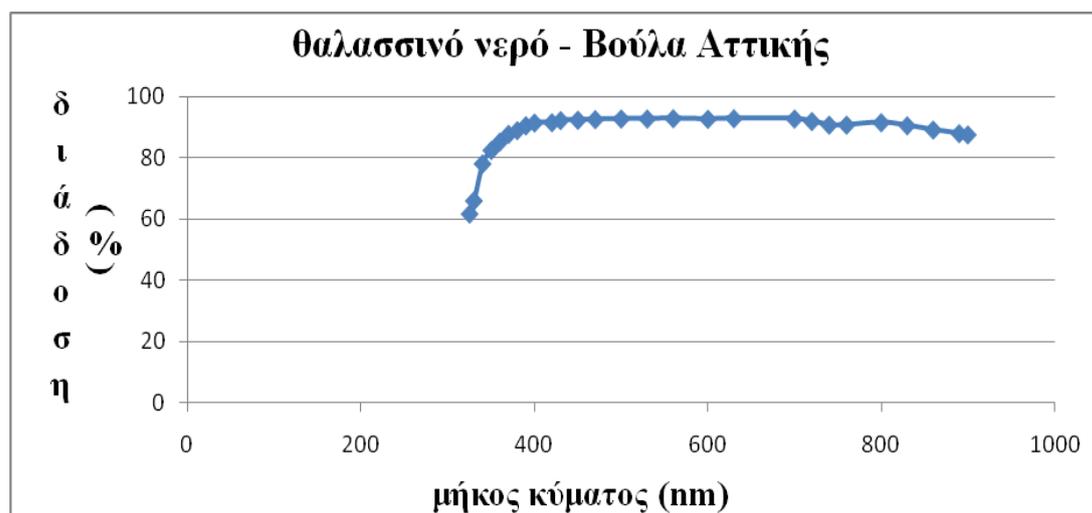
Εικόνα 5.65: Καμπύλη διάδοσης του φωτός από μία κενή κυβέτα πολυστυρενίου

Στις παραπάνω εικόνες παρουσιάζονται οι καμπύλες απορρόφησης και διάδοσης του φωτός από μια κυβέτα πολυστυρενίου (κυβέτες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα). Όλες οι καμπύλες αφορούν το εύρος φάσματος 325 – 900nm αφού η λάμπα βολφραμίου εκπέμπει σε αυτή την περιοχή. Στα 325nm παρατηρούμε ότι η κυβέτα παρουσιάζει ισχυρή απορρόφηση σε αντίθεση με τα μεγαλύτερα μήκη κύματος. Στο ίδιο μήκος κύματος διαδίδει την ακτινοβολία της πηγής κατά 50% περίπου, ενώ από τα 400nm και μετά, το ποσοστό της διάδοσης αγγίζει το 85%. Συνεπώς, οι μετρήσεις των δειγμάτων δεν έχουν επηρεαστεί από τις οπτικές ιδιότητες του δοχείου στο οποίο περιέχονται.

Θαλασσινό νερό



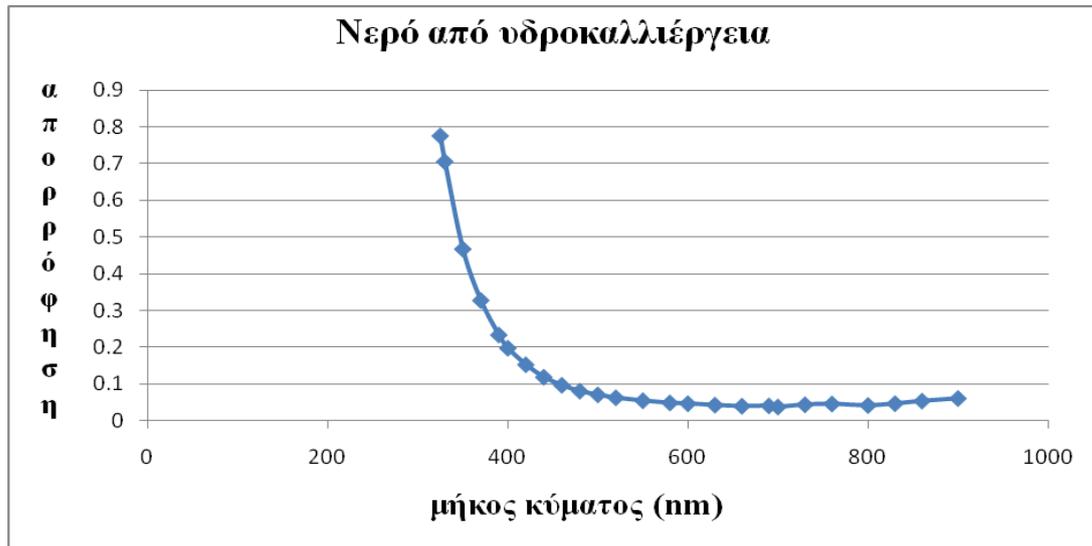
Εικόνα 5.66: Καμπύλη απορρόφησης του φωτός από θαλασσινό νερό (Ιούνιος 2010)



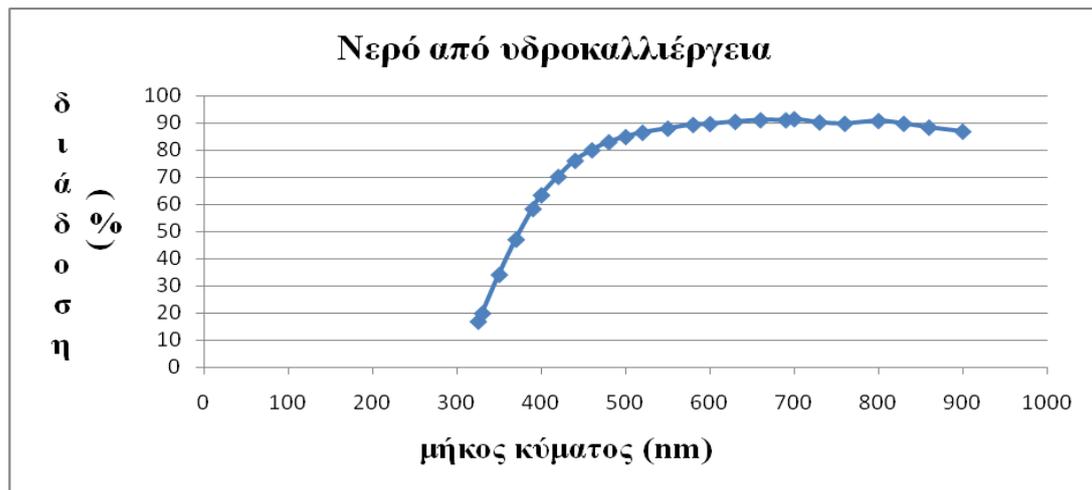
Εικόνα 5.67: Καμπύλη διάδοσης του φωτός από θαλασσινό νερό (Ιούνιος 2010)

Από τις καμπύλες απορρόφησης και διάδοσης του φωτός από το δείγμα του θαλασσινού νερού παρατηρούμε ότι εμφανίζει εξαιρετικά μικρή απορρόφηση στην περιοχή 325 – 355nm και με την αύξηση του μήκους κύματος τείνει να μηδενιστεί. Η διάδοση της ακτινοβολίας δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή στα 325nm (60%), ενώ στις υπόλοιπες περιοχές (ορατό και κοντινό υπέρυθρο) αγγίζει το 90%, γεγονός που αποδεικνύει ότι είναι απόλυτα διαπερατό σε αυτές τις περιοχές.

Νερό από υδροκαλλιέργεια



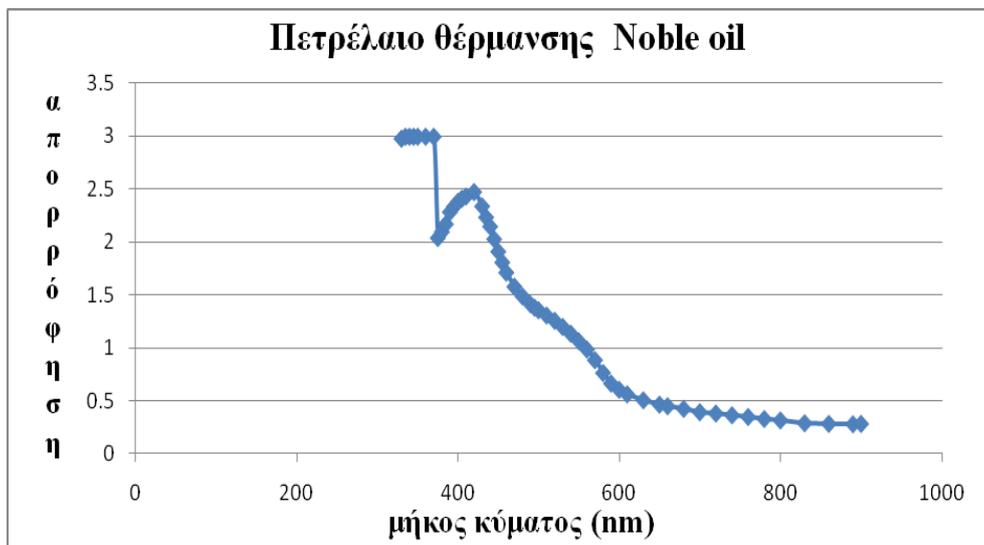
Εικόνα 5.68: Καμπύλη απορρόφησης του φωτός από νερό υδροκαλλιέργειας



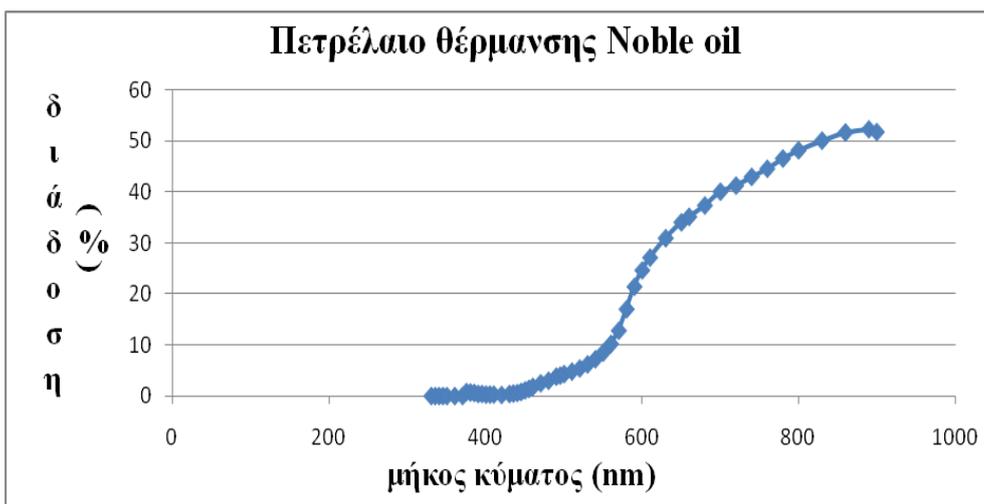
Εικόνα 5.69: Καμπύλη διάδοσης του φωτός από νερό υδροκαλλιέργειας

Στις παραπάνω εικόνες παρουσιάζονται οι καμπύλες απορρόφησης και διάδοσης της ακτινοβολίας που εκπέμπει η λαμπα βολφραμίου από μη διαυγές νερό που συλλέχθηκε από υδροκαλλιέργεια. Το δείγμα αυτό παρουσιάζει μικρή απορρόφηση στα 325 – 350nm περίπου, ενώ το φως διαδίδεται ισχυρά από τα 450 – 900nm.

Πετρέλαιο

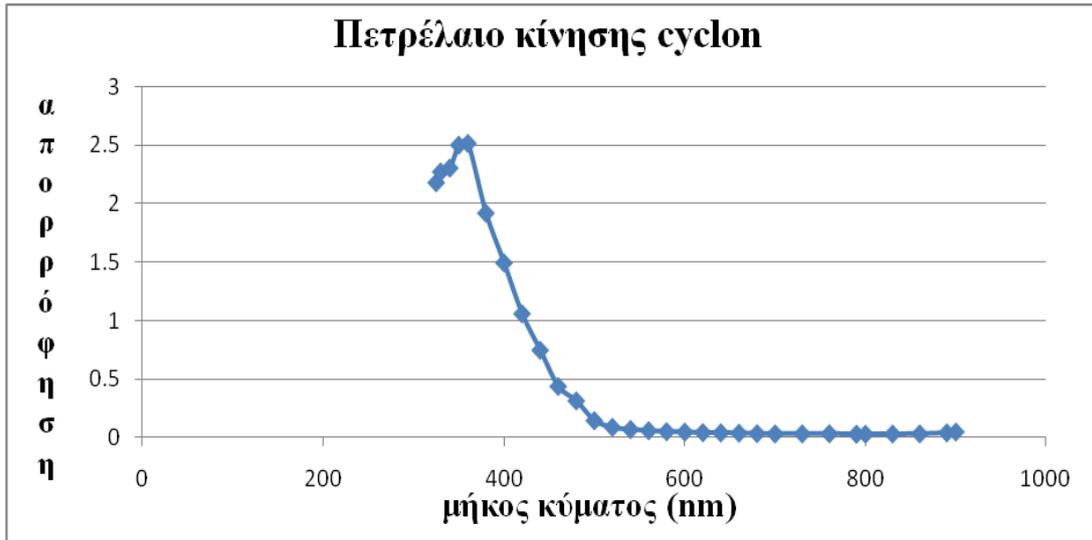


Εικόνα 5.70: Καμπύλη απορρόφησης του φωτός από το πετρέλαιο θέρμανσης

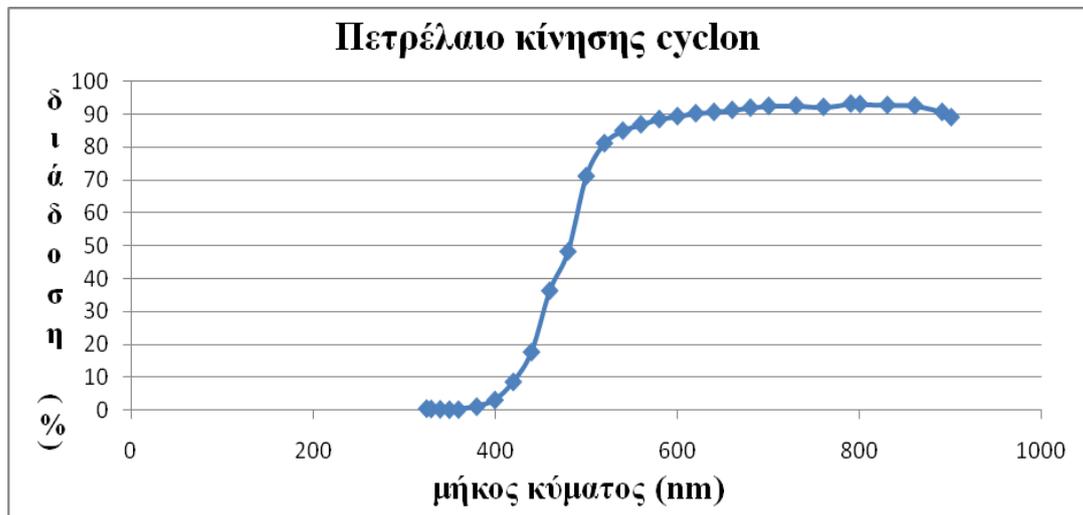


Εικόνα 5.71: Καμπύλη διάδοσης του φωτός από το πετρέλαιο θέρμανσης

Το δείγμα του πετρελαίου θέρμανσης της εταιρείας Noble Oil παρουσιάζει ισχυρή απορρόφηση στα μήκη κύματος από 340 – 450nm, ενώ όσο αυξάνεται το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που δέχεται από την πηγή, η απορρόφησή του μειώνεται αισθητά (600 – 900nm). Αντίθετα, στην ίδια περιοχή παρατηρείται το μέγιστο ποσοστό διάδοσης της ακτινοβολίας, το οποίο δεν ξεπερνά το 50%.



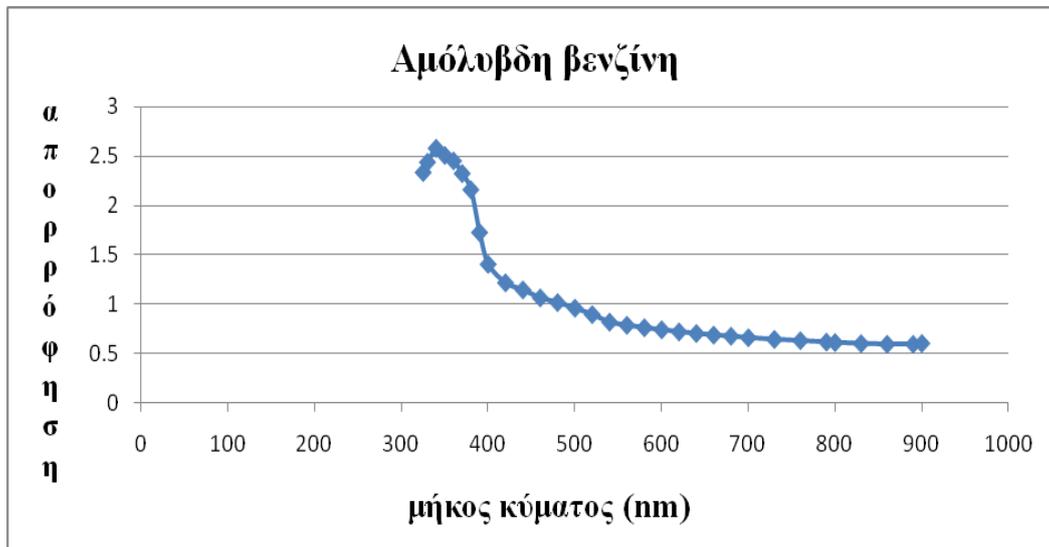
Εικόνα 5.72: Καμπύλη απορρόφησης του φωτός από το πετρέλαιο κίνησης



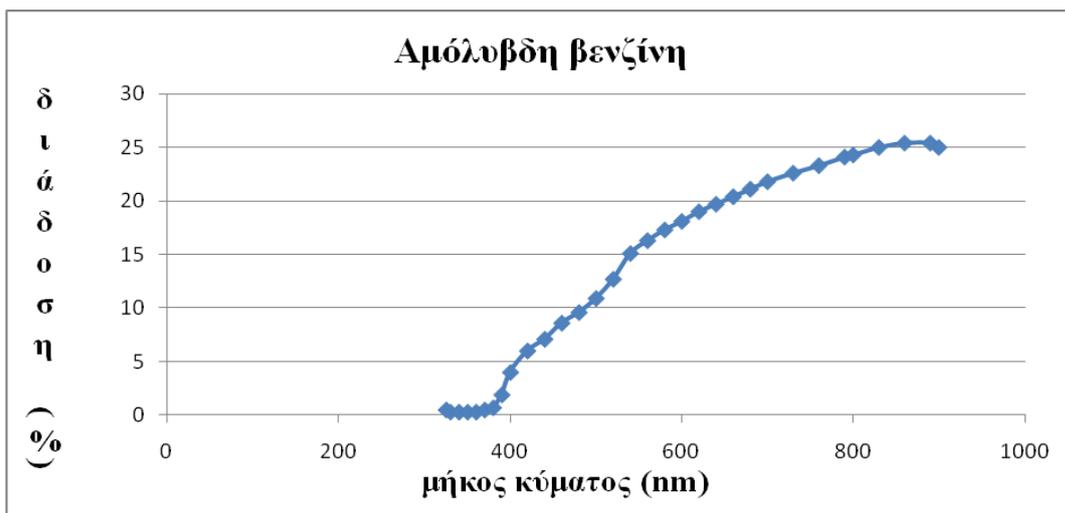
Εικόνα 5.73: Καμπύλη διάδοσης του φωτός από το πετρέλαιο κίνησης

Οι καμπύλες απορρόφησης και διάδοσης της ακτινοβολίας από το πετρέλαιο κίνησης παρουσιάζουν αντίστοιχη συμπεριφορά με το πετρέλαιο θέρμανσης. Το πετρέλαιο κίνησης απορροφά ισχυρά στα 340 – 360nm ενώ στην ορατή και στην κοντινή υπέρυθρη περιοχή του φάσματος η απορρόφησή του είναι σχεδόν αμελητέα. Στο εύρος που παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση το ποσοστό διάδοσης της ακτινοβολίας είναι μηδενικό και αυξάνεται με την αύξηση του μήκους κύματος.

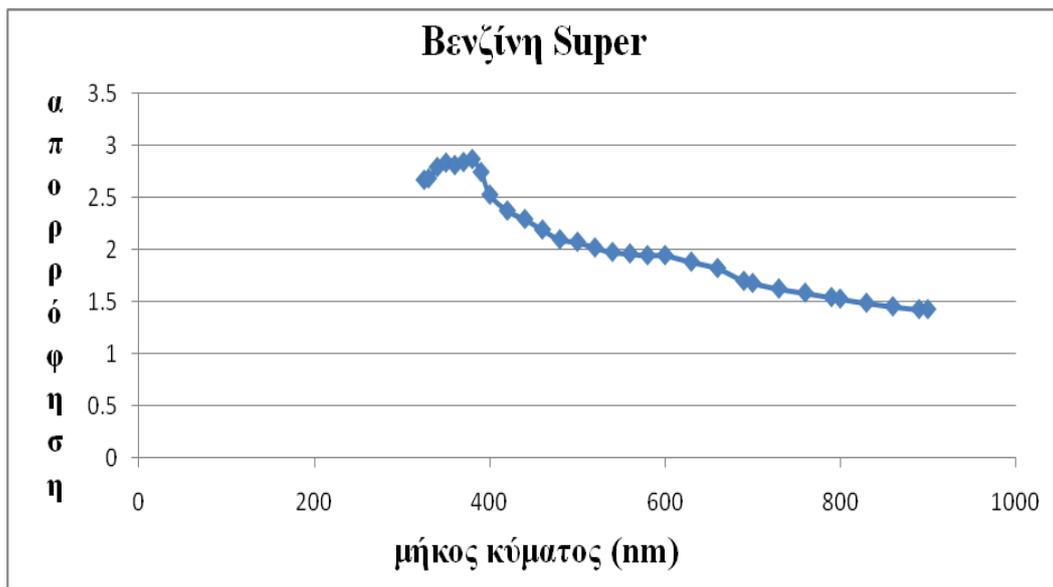
Βενζίνη



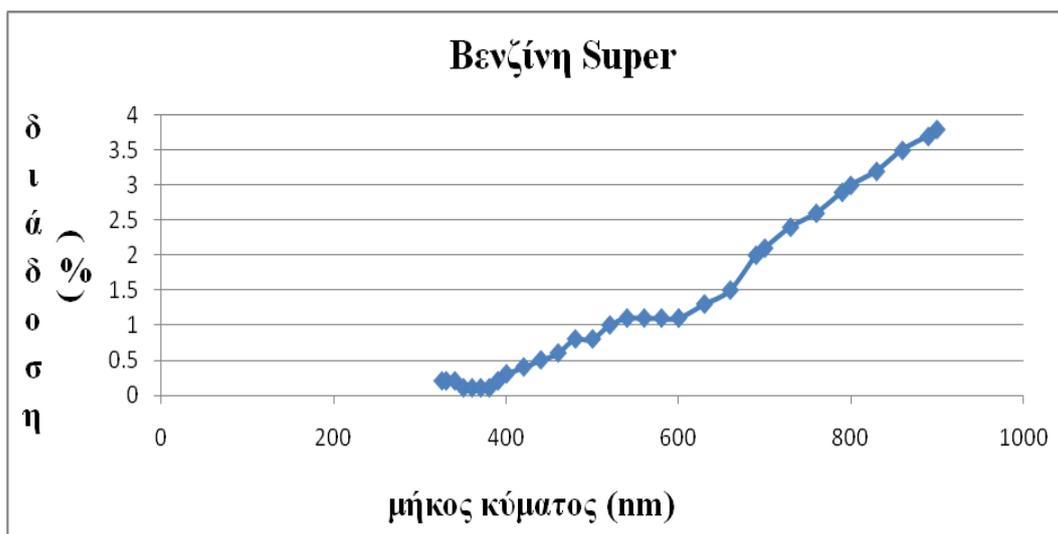
Εικόνα 5.74: Καμπύλη απορρόφησης του φωτός από την αμόλυβδη βενζίνη



Εικόνα 5.75: Καμπύλη διάδοσης του φωτός από την αμόλυβδη βενζίνη



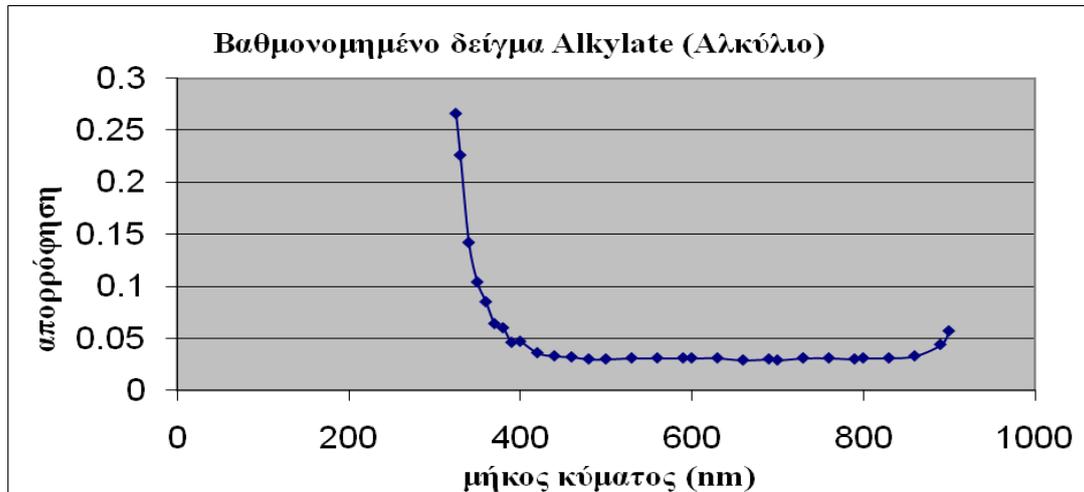
Εικόνα 5.76: Καμπύλη απορρόφησης του φωτός από την βενζίνη Super



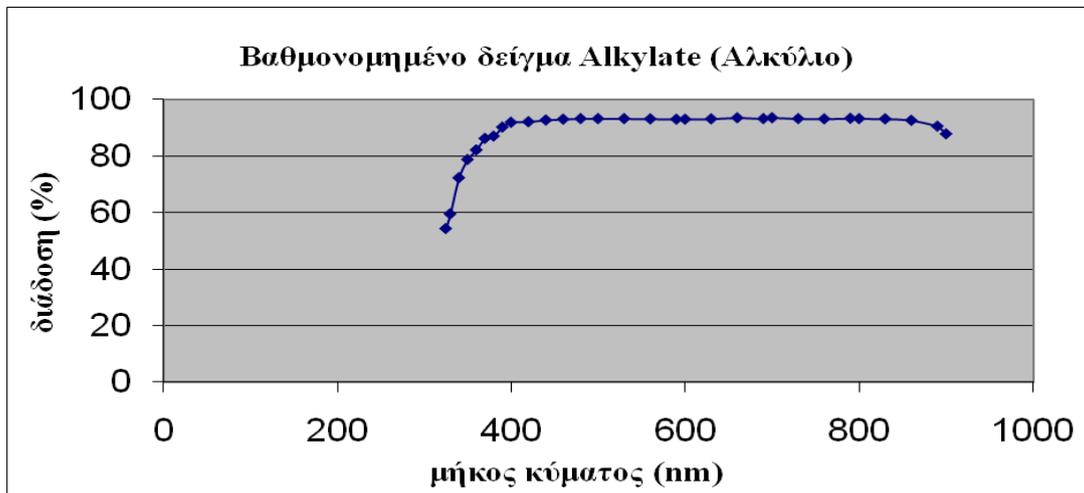
Εικόνα 5.77: Καμπύλη διάδοσης του φωτός από την βενζίνη Super

Και τα δύο είδη βενζίνης (Super και Αμόλυβδη) εμφανίζουν ιδιαίτερα ισχυρή απορρόφηση για μήκη κύματος μεταξύ 340nm και 390nm. Η βενζίνη Super διατηρεί εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα διάδοσης της ακτινοβολίας σε όλο το εύρος του φάσματος της πηγής (325 – 900nm) που δεν ξεπερνούν το 4%, ενώ για την αμόλυβδη βενζίνη τα επίπεδα αυτά φτάνουν έως και το 30% στα 900nm.

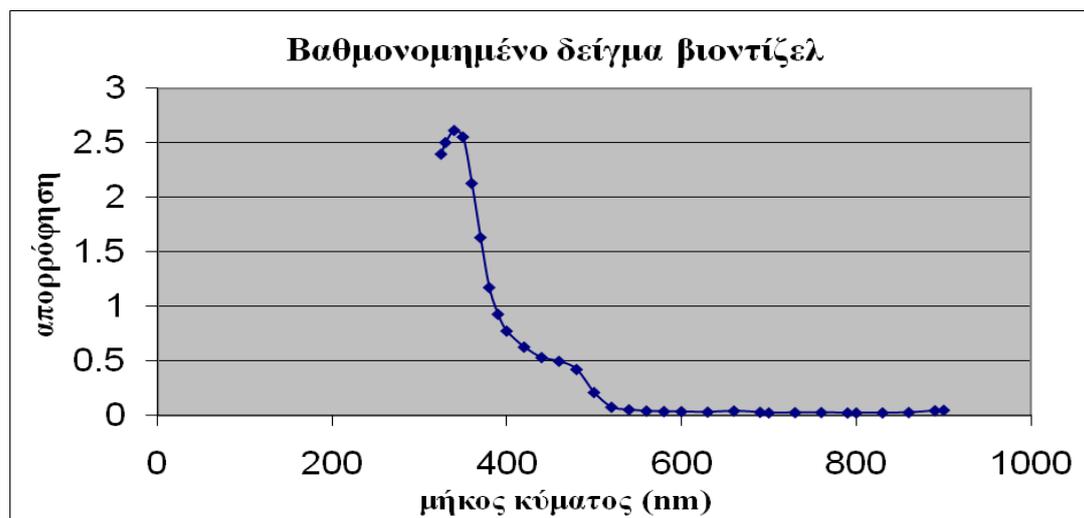
Βαθμονομημένα δείγματα (Εργαστήριο Λιπαντικών και Καυσίμων Ε.Μ.Π)



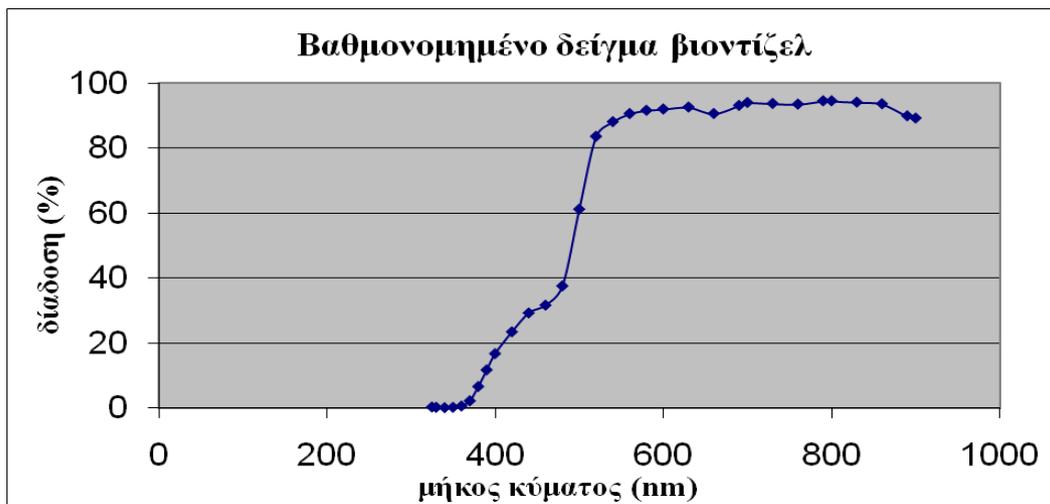
Εικόνα 5.78: Καμπύλη απορρόφησης του φωτός από το Αλκύλιο



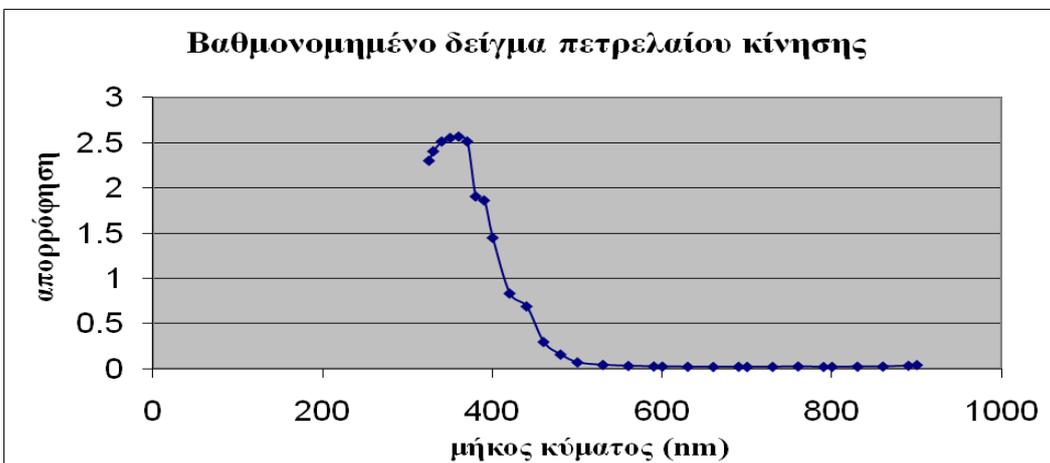
Εικόνα 5.79: Καμπύλη διάδοσης του φωτός από το αλκύλιο



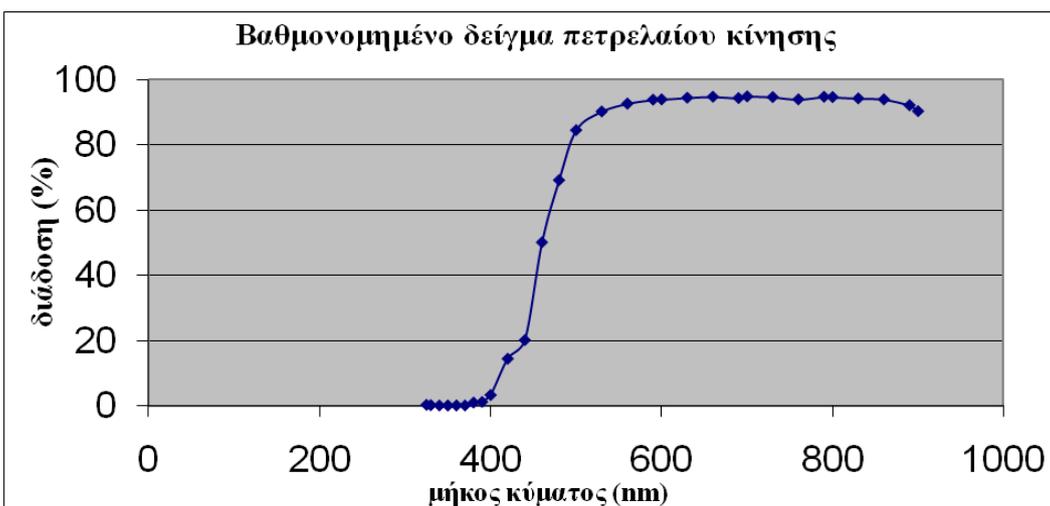
Εικόνα 5.80: Καμπύλη απορρόφησης του φωτός από το βιοντίζελ



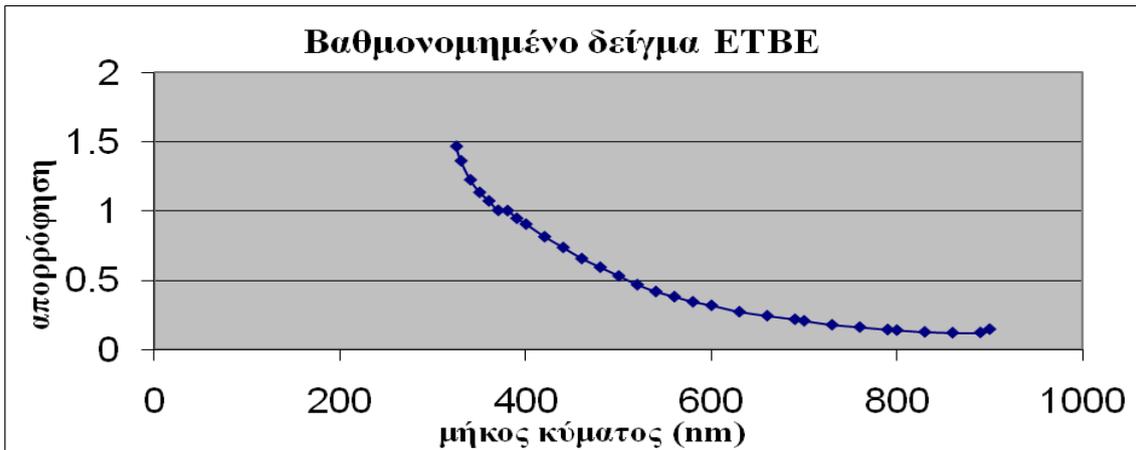
Εικόνα 5.81: Καμπύλη διάδοσης του φωτός από το βιοντίζελ



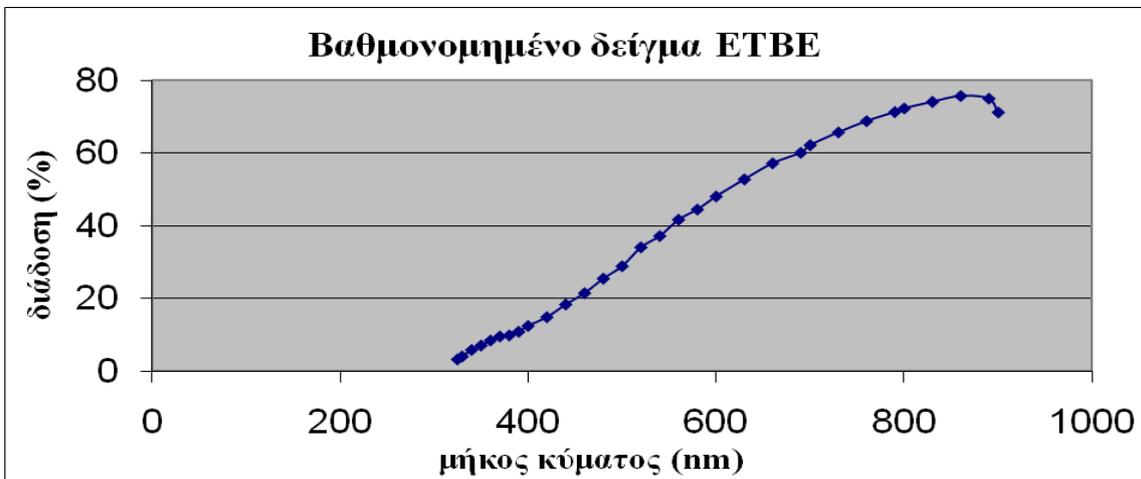
Εικόνα 5.82: Καμπύλη απορρόφησης του φωτός από το πετρέλαιο κίνησης



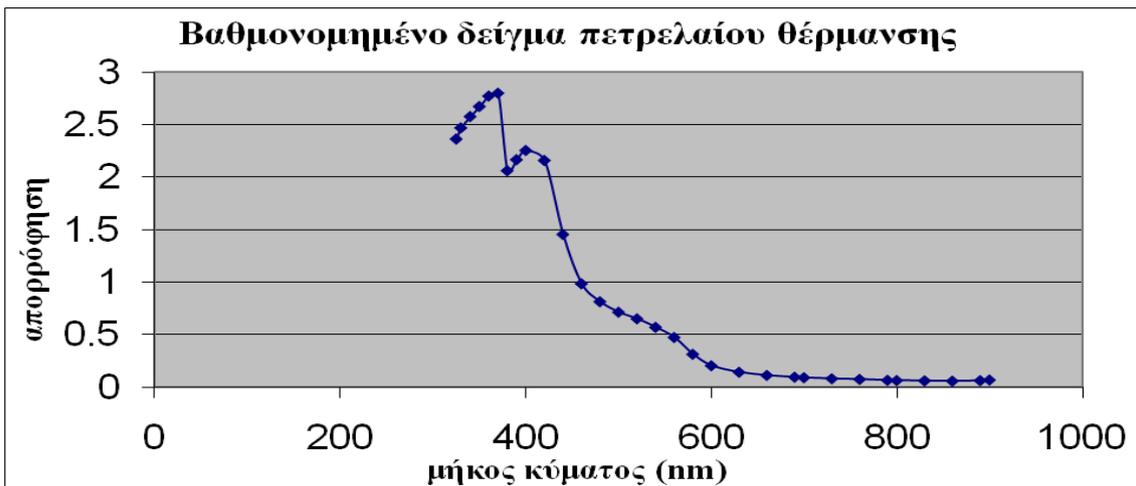
Εικόνα 5.83: Καμπύλη διάδοσης του φωτός από το πετρέλαιο κίνησης



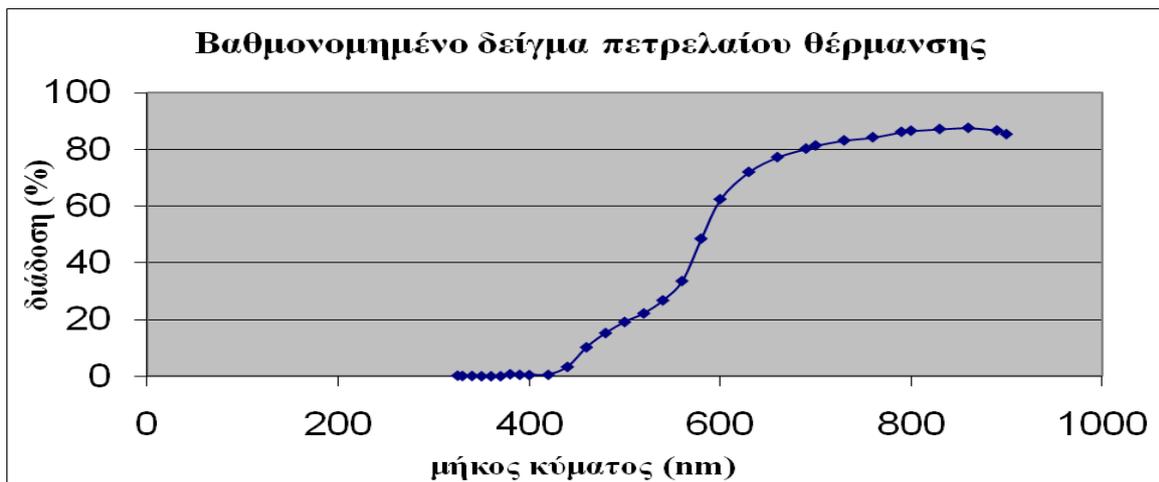
Εικόνα 5.84: Καμπύλη απορρόφησης του φωτός από το ETBE



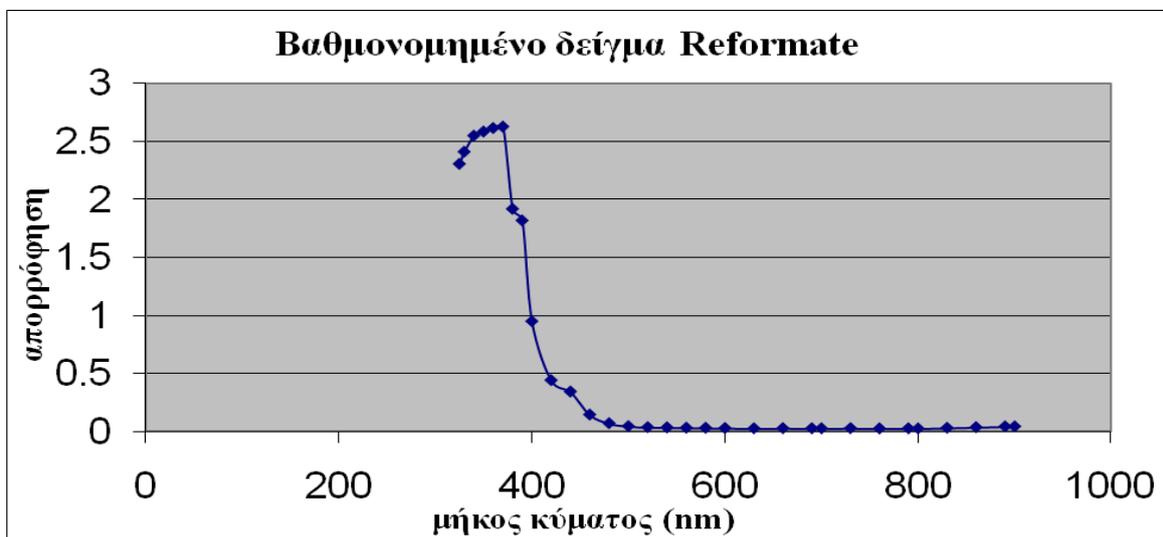
Εικόνα 5.85: Καμπύλη διάδοσης του φωτός από το ETBE



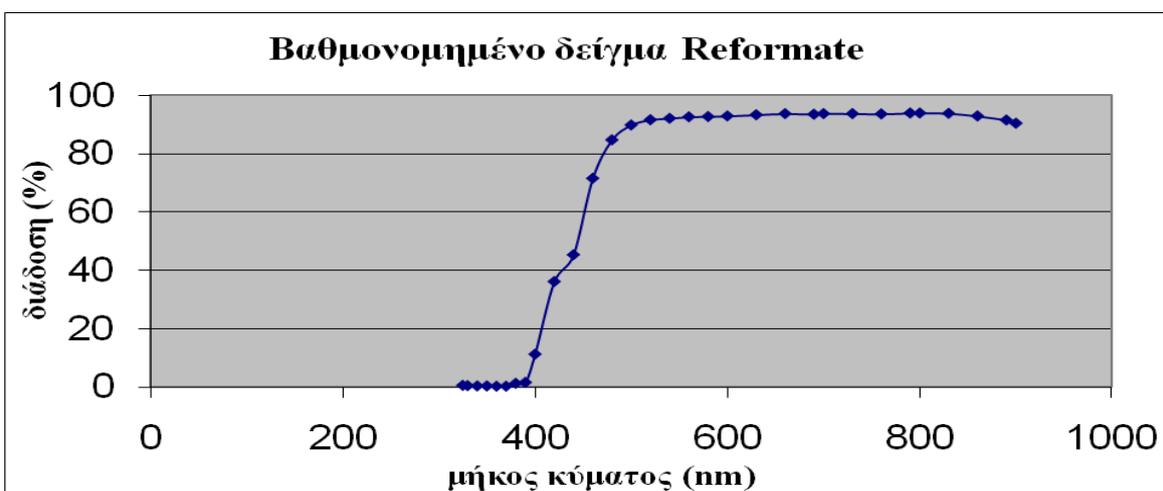
Εικόνα 5.86: Καμπύλη απορρόφησης του φωτός από το πετρέλαιο θέρμανσης



Εικόνα 5.87: Καμπύλη διάδοσης του φωτός από το πετρέλαιο θέρμανσης



Εικόνα 5.88: Καμπύλη απορρόφησης του φωτός από το Reformate



Εικόνα: 5.89: Καμπύλη διάδοσης του φωτός από το Reformate

Μελετώντας τις παραπάνω εικόνες των βαθμονομημένων δειγμάτων διαφορετικών ειδών πετρελαίου και των προϊόντων του, παρατηρούμε ότι οι καμπύλες απορρόφησης και διάδοσης του φωτός από αυτά διαφέρουν ελάχιστα από τις αντίστοιχες που λάβαμε από τα δείγματα του εμπορίου. Τα πετρέλαια θέρμανσης, κίνησης, το βιοντίζελ και το reformate απορροφούν έντονα στην περιοχή 325 - 390nm και διαδίδουν το 90% των μηκών κύματος από 500 - 900nm. Αντίθετα, το αλκύλιο δεν παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά αφού από το διάγραμμα διακρίνεται ότι η απορρόφησή του σε όλο το εύρος του φάσματος είναι ουσιαστικά μηδενική.

5.7 ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Μελετώντας προσεκτικά τις καμπύλες απορρόφησης και διάδοσης του φωτός από τα διάφορα δείγματα καταλήγουμε στα ακόλουθα συμπεράσματα τα οποία ουσιαστικά ερμηνεύουν και τα αποτελέσματα που λάβαμε από τα φάσματα φθορισμού τους.

Παρατηρήσεις:

A) Το θαλασσινό νερό απορροφά ελάχιστα στα 325 – 355nm όπως και στο υπόλοιπο φάσμα, γεγονός που εξηγεί τον λόγο που το φάσμα φθορισμού του είναι επίπεδο. Στα δείγματά μας λοιπόν, πιστοποιείται η απουσία διαλυμένων οργανικών ουσιών, αφού σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, θα απορροφούσε ισχυρά στα 308nm ή και στα 355nm.

B) Η μικρή απορρόφηση που εμφανίζεται στα δείγματα του νερού από υδροκαλλιέργεια οφείλεται πιθανόν σε απουσία χλωροφύλλης (ή ασθενή συγκέντρωση). Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η χλωροφύλλη απορροφά ισχυρά στα 308nm και στα 355nm με κορυφή φθορισμού στα 685nm.

Γ) Το δείγμα του πετρελαίου θέρμανσης της εταιρείας Noble Oil παρουσιάζει ισχυρή απορρόφηση στα μήκη κύματος από 340 – 450nm ενώ όσο αυξάνεται το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που δέχεται από την πηγή η απορρόφησή του μειώνεται αισθητά (600 – 900nm). Αντίθετα, στην ίδια περιοχή παρατηρείται το μέγιστο ποσοστό διάδοσης της ακτινοβολίας, το οποίο δεν ξεπερνά το 50%. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν έρευνες που διαπιστώνουν ότι το πετρέλαιο ανήκει στην κατηγορία των ρυπαντών που απορροφούν έντονα στο UV και δίνουν κορυφή φθορισμού περίπου στα 490nm.

Δ) Η ισχυρή απορρόφηση που απαντάται στις καμπύλες της βενζίνης Super και της αμόλυβδης επιβεβαιώνεται από την βιβλιογραφία.

Ε) Από τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων (απορρόφηση – διαπερατότητα) των υγρών δειγμάτων, παρατηρούμε ότι υπάρχει το ενδεχόμενο επαναπορρόφησης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας φθορισμού από το ίδιο το δείγμα. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται ιδιαίτερα σε εφαρμογές της LIF σε πολυστρωματικούς ιστούς (π.χ δέρμα). Άρα μια μελλοντική προοπτική αυτής της εργασίας είναι η πληρέστερη μελέτη αυτού του προβλήματος.

5.8 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Το θέμα της παρούσας εργασίας παρουσίαζε εξ αρχής ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς στόχευε στην παρακολούθηση των υδάτινων ρύπων που αποτελούν ένα πραγματικό και μη επιλύσιμο, μέχρι σήμερα, πρόβλημα της σύγχρονης κοινωνίας. Πολλές ομάδες ερευνητών παγκοσμίως έχουν αφιερώσει τις γνώσεις τους και τον χρόνο τους σε συνεχή πειράματα για την επίλυσή του. Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που συντελούν στην σταδιακή καταστροφή του υδάτινου περιβάλλοντος είναι η διαρροή πετρελαίου.

Η μείωση του κινδύνου καταστροφών εξαιτίας πετρελαιοκηλίδων είναι απαραίτητη για την προστασία του περιβάλλοντος και τη μείωση των οικονομικών απωλειών. Η επιτήρηση των διαρροών πετρελαίου αποτελεί ένα σημαντικό στοιχείο για τη διαχείριση των καταστροφικών επιπτώσεών τους. Οι πρόοδοι στις τεχνολογίες τηλεπισκόπησης μπορούν να βοηθήσουν να προσδιοριστούν τα συμβαλλόμενα μέλη που ευθύνονται για τη ρύπανση. Τα προϊόντα του πετρελαίου διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο στη σύγχρονη κοινωνία, ιδιαίτερα στη μεταφορά, τα πλαστικά και τις βιομηχανίες παραγωγής λιπασμάτων. Οι διαρροές πετρελαίου μπορούν να συμβούν κατά τη διάρκεια της μεταφοράς ή της αποθήκευσης πετρελαίου και η έκχυση μπορεί να εμφανιστεί τόσο στο νερό όσο και στον πάγο. Ο κίνδυνος ρύπανσης των υδάτων είναι τεράστιος δεδομένου ότι ο αέρας, τα κύματα και τα ρεύματα μπορούν να διασκορπίσουν το πετρέλαιο στην ανοιχτή θάλασσα μέσα σε λίγες μόνο ώρες.

Κατά τη διάρκεια μιας διαρροής, το πετρέλαιο διαδίδεται γρήγορα και δημιουργεί ένα λεπτό στρώμα στην επιφάνεια του νερού, γνωστή ως «κηλίδα πετρελαίου». Με το πέρασμα του χρόνου, η κηλίδα πετρελαίου γίνεται λεπτότερη, διαμορφώνοντας ένα στρώμα γνωστό ως «γυαλάδα». Τα ελαφριά πετρέλαια είναι ιδιαίτερα τοξικά αλλά εξατμίζονται γρήγορα. Τα βαριά πετρέλαια είναι λιγότερο τοξικά αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Η διαρροή πετρελαίου μέσα το νερό μπορεί να βλάψει σοβαρά το θαλάσσιο περιβάλλον προκαλώντας καταστροφή στο φυτοπλαγκτόν και άλλους υδρόβιους οργανισμούς. Η απορρόφηση του πετρελαίου από το έδαφος εξαρτάται από τους διάφορους παράγοντες όπως ο τύπος πετρελαίου, ο εδαφολογικός τύπος και η περιεκτικότητα του χώματος σε υγρασία.



Η ανίχνευση μιας πετρελαιοκηλίδας με γυμνό μάτι δεν είναι αξιόπιστη αφού το πετρέλαιο μπορεί να αναμιχθεί με άλλες ουσίες που θα δυσχεράνουν τον εντοπισμό της. Σαφώς, η ομίχλη και το σκοτάδι δυσκολεύουν ακόμα περισσότερο την παρατήρησή της. Η τηλεπισκόπηση είναι μια μέθοδος που επιτρέπει την ανίχνευση και τον έλεγχο διαρροών πετρελαίου.

Εκτός από το πετρέλαιο και τα παράγωγά του υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που συμβάλλουν στην διατάραξη της περιβαλλοντικής ισορροπίας των υδάτων όπως για παράδειγμα άλλα έλαια (πχ. μαγειρικό λάδι), οι υψηλές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης σε αποσύνθεση καθώς και η αυξημένη συγκέντρωση χλωροφύλλης. Πολλές οργανικές χημικές ουσίες που βρίσκονται στα φυσικά ύδατα μπορούν να θεωρηθούν προϊόντα τόσο της βιοσύνθεσης όσο και της βιοαποικοδόμησης. Μέχρι σήμερα, σχεδόν μόνο το 30% των διαλυμένων οργανικών ουσιών έχουν χαρακτηριστεί χημικά.

Σύμφωνα με την δική μας μελέτη αλλά και από έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε αντίστοιχα δείγματα, η χρήση μίας πηγής φωτός που να εκπέμπει στο UV είναι πλέον αναμφισβήτητη. Ήταν μάλιστα και ο κύριος παράγοντας που δεν μας επέτρεψε να επιτύχουμε την πλήρη φορητότητα της διάταξης, με αποτέλεσμα οι μετρήσεις να μην πραγματοποιούνται εύκολα σε πραγματικό χρόνο, αλλά να απαιτείται μεταφορά του δείγματος από τον χώρο της δειγματοληψίας στο εργαστήριο.

Για τους λόγους αυτούς προτείνουμε στις αντίστοιχες έρευνες που θα πραγματοποιηθούν στο μέλλον τα εξής:

α) Η διάταξη μπορεί να εγκατασταθεί σε σταθερό χώρο στην περιοχή δειγματοληψίας. Αποφεύγεται έτσι η χρονοβόρα μεταφορά του δείγματος στο εργαστήριο και οι μετρήσεις θα μπορούν να πραγματοποιούνται σε πραγματικό χρόνο είτε με τη μέθοδο που εφαρμόσαμε εμείς (τοποθέτηση σε κυβέτα) είτε με απευθείας ακτινοβολήση της περιοχής όπου θεωρείται ότι συγκεντρώνει ρυπογόνες ουσίες. Βασικό μειονέκτημα αυτής της πρότασης είναι ότι η σταθερότητα της διάταξης αποκλείει τη δυνατότητα μελέτης άλλων περιοχών.

β) Λύση στο πρόβλημα που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη πρόταση μπορεί να δώσει η τοποθέτηση της διάταξης σε κατάλληλα εξοπλισμένο κινούμενο όχημα. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται και η εύκολη πρόσβαση σε πολλές περιοχές χωρίς να απαιτείται η καταστροφή της κάθε φορά (που μπορεί να οδηγήσει σε φθορά των οργάνων) και η άμεση λήψη των αποτελεσμάτων

γ) Τέλος, η μέτρηση του φθορισμού των δειγμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση περισσοτέρων της μιας πηγής διέγερσης, με μήκος κύματος που να συμφωνεί περισσότερο με το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης διαφορετικών ρυπαντών για καλύτερα και πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

δ) Από τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων (απορρόφηση – διαπερατότητα) των υγρών δειγμάτων, παρατηρούμε ότι υπάρχει το ενδεχόμενο επαναπορρόφησης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας φθορισμού από το ίδιο το δείγμα. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται ιδιαίτερα σε εφαρμογές της LIF σε πολυστρωματικούς ιστούς (π.χ δέρμα). Άρα μια μελλοντική προοπτική αυτής της εργασίας είναι η πληρέστερη μελέτη αυτού του προβλήματος.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Κίνδυνοι που προκαλούνται από έκθεση σε ακτινοβολία laser

Οι κίνδυνοι που προκαλούνται από την έκθεση σε ακτινοβολία laser ποικίλουν. Μπορούν να προκληθούν βλάβες στα μάτια και στο δέρμα γι' αυτό είναι χρήσιμο να παρουσιαστούν τα όρια έκθεσης στην ακτινοβολία αυτή. [64]

Η λανθασμένη και κακή χρήση των laser μπορεί να προκαλέσει από ελαφρά δερματικά εγκαύματα μέχρι μη αναστρέψιμους τραυματισμούς. Η βιολογική βλάβη που προκαλείται από τα laser παράγεται με τους ίδιους μηχανισμούς όπως και το επιθυμητό θεραπευτικό αποτέλεσμα, δηλαδή μέσα από φωτοθερμικές, φωτομηχανικές και φωτοχημικές διαδικασίες.

Κατά την απορρόφηση της ενέργειας του laser αυξάνεται η θερμοκρασία του δείγματος που διεγείρεται με αποτέλεσμα να έχουμε και αύξηση του κινδύνου να προκληθούν θερμικές βλάβες. Η σοβαρότητα της βλάβης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της διάρκειας της έκθεσης στην ακτινοβολία, του μήκους κύματος της δέσμης και της ενέργειάς της. [64]

Φωτοχημικές επιδράσεις μπορούν επίσης να προκληθούν όταν φωτόνια αλληλεπιδρούν με κύτταρα των ιστών. Μια αλλαγή στη χημεία των κυττάρων μπορεί να καταλήξει σε καταστροφή ή αλλαγή του ιστού. Οι κίνδυνοι που αναφέρθηκαν παραπάνω δεν ισχύουν μόνο για την απευθείας έκθεση σε ακτινοβολία laser. Ιδιαίτερα για laser με υψηλή ισχύ, η έκθεση σε δέσμες προερχόμενες από ανάκλαση μπορεί απλά να είναι τόσο επιζήμια όσο και η απευθείας έκθεση. Οι κατοπτρικές ανακλάσεις από κατοπτρικές επιφάνειες μπορεί να είναι σχεδόν επιζήμιες, ιδιαίτερα αν η επιφάνεια είναι επίπεδη. Κυρτές κατοπτρικές επιφάνειες διευρύνουν τη δέσμη έτσι ώστε, ενώ το εκτεινόμενο μάτι ή δέρμα δεν απορροφά όλη την ισχύ της δέσμης, υπάρχει μεγαλύτερη περιοχή για πιθανή έκθεση. Κατά τη διάρκεια της απευθείας έκθεσης (ενδοδέσμια έκθεση), ο ιστός εκτείνεται πιθανότατα σε όλη την ισχύ της ακτινοβολίας. Επιπλέον, οι κατοπτρικές επιφάνειες που δεν είναι εντελώς επίπεδες όπως τα κοσμήματα ή τα μεταλλικά εργαλεία, μπορεί να προκαλέσουν διάχυτες ανακλάσεις της δέσμης (σκέδαση της ακτινοβολίας). [64]

Το μάτι είναι το πιο ευαίσθητο όργανο του ανθρώπου στο φως και οι βλάβες που μπορούν να προκληθούν όταν η δέσμη εισέρχεται σε αυτό μπορεί να είναι ανεπανόρθωτες. Οι φακοί που βρίσκονται στο εσωτερικό του ανθρώπινου οφθαλμού συγκεντρώνουν τη δέσμη του laser σε μία μικροσκοπική κηλίδα που μπορεί να κάψει τον αμφιβληστροειδή χιτώνα του. Μια δέσμη με μικρή απόκλιση, καθώς μπαίνει στο μάτι μπορεί να εστιαστεί σε μια κηλίδα διαμέτρου 10 - 20μm. Σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας, η πυκνότητα ενέργειας (που ορίζεται ως η ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας) της δέσμης του laser αυξάνεται όσο το μέγεθος της κηλίδας μειώνεται. Αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια της δέσμης μπορεί να μεγαλώσει μέχρι και 100.000 φορές. Εάν η πυκνότητα ισχύος της δέσμης όταν εισέρχεται στο μάτι είναι 1mW/cm, η εστιασμένη ακτινοβολία στον αμφιβληστροειδή χιτώνα θα είναι 100W/cm². Έτσι, ακόμα και ένα χαμηλής ισχύος laser της τάξης των mW μπορεί να προκαλέσει έγκαυμα αν εστιαστεί απευθείας πάνω στον αμφιβληστροειδή. [64]

Η ωχρά κηλίδα στο κέντρο του αμφιβληστροειδή είναι το μέρος του ματιού που παρέχει την πιο έντονη όραση. Είναι μια σχετικά μικρή περιοχή του αμφιβληστροειδή, περίπου 3 - 4% της επιφάνειάς του, που παρέχει την πιο λεπτομερή και έντονη όραση καθώς και την αντίληψη των χρωμάτων. Αν ένα έγκαυμα από laser συμβεί στην ωχρά κηλίδα, η όραση μπορεί να χαθεί στη στιγμή. Αν το έγκαυμα συμβεί στην περιφερική περιοχή του αμφιβληστροειδή, μπορεί να έχει μικρή ή και μηδενική επίπτωση

στην όραση. Επαναλαμβανόμενα όμως εγκαύματα στον αμφιβληστροειδή μπορεί να οδηγήσουν ακόμα και στην τύφλωση.

Τα συμπτώματα ενός εγκαύματος στο μάτι περιλαμβάνουν συνήθως πονοκέφαλο λίγο μετά από την έκθεση στην ακτινοβολία, υπερβολικό δάκρυσμα και ξαφνική εμφάνιση στροβιλιζόμενων κύκλων. Αυτοί προκαλούνται από νεκρά κύτταρα ιστών τα οποία αποσυνδέονται από τον αμφιβληστροειδή και τον χοριοειδή χιτώνα και επιπλέουν στο υαλώδες υγρό.

Οι διάφοροι παράγοντες που καθορίζουν το βαθμό του τραύματος στο μάτι από ακτινοβολία laser είναι οι ακόλουθοι [64]:

- α) Το μέγεθος της κόρης του ματιού
- β) Ο βαθμός του χρωματισμού: Περισσότερος χρωματισμός (μεγαλύτερη συγκέντρωση μελανίνης) οδηγεί σε μεγαλύτερη απορρόφηση θερμότητας.
- γ) Το μέγεθος της αμφιβληστροειδικής εικόνας. Όσο μεγαλύτερο το μέγεθος, τόσο μεγαλύτερη και η βλάβη, γιατί πρέπει να επιτευχθεί θερμοκρασιακή ισορροπία ώστε να προκληθεί βλάβη.
- δ) Η διάρκεια του παλμού: Όσο μικρότερος ο χρόνος (ns σε σχέση με ms), τόσο μεγαλύτερη η πιθανότητα για τραυματισμό.
- ε) Ο ρυθμός επαναληπτικότητας των παλμών. Όσο γρηγορότερος ο ρυθμός, τόσο μικρότερη η πιθανότητα για απώλεια της θερμότητας και θερμική αποκατάσταση των ιστών.
- στ) Μήκος κύματος ακτινοβολίας.

Τα laser στο ορατό και κοντά στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος έχουν τη μεγαλύτερη δυνατότητα να τραυματίσουν τον αμφιβληστροειδή χιτώνα, καθώς ο κερατοειδής και ο κρυσταλλοειδής φακός είναι διαπερατοί σε αυτά τα μήκη κύματος και ο φακός μπορεί να εστιάσει την ενέργεια της δέσμης πάνω στον αμφιβληστροειδή. Η μέγιστη απορρόφηση ενέργειας στον αμφιβληστροειδή συμβαίνει στην περιοχή 400 - 550nm. Τα laser Ar⁺ και η δεύτερη αρμονική του Nd:YAG εκπέμπουν σε αυτή την περιοχή, κάτι το οποίο τα καθιστά πολύ επικίνδυνα για βλάβη στον αμφιβληστροειδή. Μήκη κύματος μικρότερα από 550nm μπορεί να προκαλέσουν φωτοχημικό τραυματισμό παρόμοιο με το έγκαυμα του ήλιου. Οι φωτοχημικές επιπτώσεις είναι αθροιστικές και προκαλούνται από διαρκείς εκθέσεις (πάνω από 10s) σε διασκορπισμένη δέσμη. [64]

Η πιο κοινή αιτία ατυχημάτων που σχετίζονται με τη δέσμη του laser είναι τα σφάλματα κατά τη προσπάθεια ευθυγράμμισης της διάταξης. Ακόμη πολλές φορές οι χειριστές τέτοιων διατάξεων δεν χρησιμοποιούν τον απαραίτητο εξοπλισμό, όπως ειδικά γυαλιά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Κολοκυθά, Ε., Μυλόπουλος, Ε., Αμανατίδου, Κ., Αδαμίδου, Λ., Τσικριτζής, Ν., Ταουσανίδης, 2004. *Κοινωνικές και οικονομικές διαστάσεις στη διαχείριση του αστικού νερού. Εξοικονόμηση νερού στην πόλη της Κοζάνης*, Πρακτικά 5^{ου} Εθνικού Συνεδρίου: *Ολοκληρωμένη διαχείριση υδατικών πόρων με βάση τη λεκάνη απορροής*, ΕΜΠ, Ξάνθη 6–9 Απριλίου 2005, σ.375 – 380.
- [2] Μυλόπουλος, Γ. 2000. *Αγαθό εν ανεπαρκεία. Το 2025 3,5 δις. Άνθρωποι σε 52 χώρες της γης είτε θα ζουν σε καθεστώς λειψυδρίας είτε θα κινδυνεύουν άμεσα από αυτήν. Δέκα ερωτήσεις και απαντήσεις για το πρόβλημα*. Το Βήμα, 12 Νοεμβρίου, Β13110C031, C03.
- [3] Παυλίδης, Σ. 2006. *Υδρόσφαιρα, ατμόσφαιρα και κλίμα*. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Α.Π.Θ
- [4] Παπουτσόγλου, Σ. 1981. *Το υδάτινο περιβάλλον και οι οργανισμοί του*. Αθήνα: Εκδόσεις Καραμπερόπουλος.
- [5] Miller T. 1999. *Βιώνοντας στο περιβάλλον I: Αρχές περιβαλλοντικών επιστημών*. Μετάφραση: Ταλαντοπούλου Μαρία. Αθήνα: Εκδόσεις ΙΩΝ.
- [6] Perlman, H., C. Makropoulos, and D. Koutsoyiannis. 2005. *The water cycle*, 19 pages, United States Geological Survey.
- [7] Τσώνης, Σ. 2003. *Καθαρισμός νερού*. Αθήνα: Εκδόσεις Παπασωτηρίου.
- [8] Χριστούλας, Δ., Χατζημίρος, Κ., Ανδρεαδάκης, Α. 1990. *Μαθήματα οικολογίας*. Αθήνα: Οργανισμός Εκδόσεων Διδακτικών Βιβλίων.
- [9] Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Σύνοψη Νομοθεσίας. *Το νερό: κατευθύνσεις*. Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://europa.eu.int/scadplus/leg/el/lvb/12509.htm>. Ημερομηνία Τελευταίας Πρόσβασης: 13 Απριλίου 2006.
- [10] Το νερό γίνεται εμπόρευμα, Εφημερίδα: Ριζοσπάστης. Εκδόθηκε: 24 Σεπτεμβρίου 2000. Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www2.rizospastis.gr/story.do?id=451081&textCriteriaClause>
- [11] Βαλκανάς, Γ. 1985. *Οικολογία*. Αθήνα: Εκδόσεις Παπαζήση.
- [12] Μανασσής, Μ. 2001. *Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού*, 3^η έκδοση, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.
- [13] Γλέζος, Μ., 2001. *Υδωρ, Αύρα, Νερό*. Αθήνα: Εκδόσεις Καστανιώτη.
- [14] Alley, R.E. *Water quality control Handbook*, 2nd edition, McGraw – Hill.
- [15] Παναγιωτίδης, Π. & Δημητρακόπουλος Α., 1999. *Εισαγωγή στο Φυσικό και Ανθρωπογενές Περιβάλλον Τόμος Α*. Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο. Σελίδες 147-207.

-
- [16] Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Σύνοψη Νομοθεσίας. *Κοινοτική πολιτική στον τομέα των νερών*. Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://europa.eu.int/scadplus/leg/el/lvb/128002a.htm>. Ημερομηνία Τελευταίας Πρόσβασης: 17 Μαρτίου 2006.
- [17] Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Σύνοψη Νομοθεσίας. *Ποιότητα του πόσιμου νερού: νέες διατάξεις*. Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://europa.eu.int/scadplus/leg/el/lvb/128079.htm>. Ημερομηνία Τελευταίας Πρόσβασης: 25 Μαρτίου 2006.
- [18] Σκουλικίδης, Ν., 1997. *Βιώσιμη ανάπτυξη με την περιβαλλοντική αγωγή*, Μεσολόγγι: Νομαρχιακή αυτοδιοίκηση Αιτωλοακαρνανίας και Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. Σελίδες: 58 – 99.
- [19] Αντωνόπουλος, Β., 2001. *Ποιότητα και ρύπανση υπογείων νερών*, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις ΖΗΤΗ.
- [20] Ζανάκη, Κ., 2001. *Έλεγχος ποιότητας νερού*, Αθήνα: Εκδόσεις ΙΩΝ.
- [21] Chartzoulakis, K.S., Paranychianakis N.V. & Angelakis A.N., 2001. *Water resources management in the island of Crete, Greece with emphasis on the agricultural use*. Water policy, Volume 3, p.193 – 205.
- [22] Δημολένης, Ν., 2011. *Προσδιορισμός του επιπέδου επιβάρυνσης επιφανειών και υπόγειων υδατικών πόρων του νομού Άρτας και οικολογική έρευνα του αμβρακικού κόλπου*, Διπλωματική εργασία, ΤΕΙ Κρήτης, Ηράκλειο.
- [23] Βλαχογιάννη, Θ. & Βαλαβανίδης Α., 2010. *Δοκιμασίες τοξικότητας και οικοτοξικότητας σε υδρόβιους οργανισμούς*, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
- [24] Gleick, P.H., 2002. *Dirty Water: Estimated Deaths from Water-Related Diseases 2000-2020*. Pacific Institute Research Report.
- [25] Λιοδάκης, Σ., 2001. *Αναλυτική Χημεία: Θέματα και Προβλήματα*, Αθήνα: Εκδόσεις Παπασωτηρίου.
- [26] Prichard, E., MacKay, G.M. & Points, J., 1996. *Trace Analysis: a structured approach to obtaining reliable results*, Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- [27] Αλμπανάκης, Κ., 2007. *Μαθήματα ωκεανογραφίας*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη. Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: http://www.geo.auth.gr/courses/gge/gge768e/E_OCEAN_ALBANAKIS/PDF/KEF_4_PHY_SICOCHEMICAL_PROPERTIES_OF_WATER.pdf.
- [28] He, Y. & Wu, J., 1998. *Optical method for water pollution remote sensing*, SPIE, Volume 3504, p.133.
- [29] Γιαννακόπουλος, Γ., 2010. *Υπολογιστική αντιμετώπιση του αντιστρόφου προβλήματος στη φασματοσκοπία φθορισμού*, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

[30] Τρικοίλης, Ν.Ι., 2010. *Εύρεση γεωμετρικών χαρακτηριστικών ερυθρών αιμοσφαιρίων από εικόνες σκεδασμένου φωτός*, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.

[31] Αμπελιώτης, Κ., 2002. *Διαχείριση περιβάλλοντος*, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα.

[32] Παπαγιάννης, Α., 2003. *Φυσική Περιβάλλοντος*, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

[33] Καρούντζος, Γ., 2003. *Η φασματοσκοπία Raman ως εργαλείο ποιοτικής μελέτης των ενώσεων του βολφραμίου σε τήγματα χλωριούχων αλκαλίων και ποσοτικής μελέτης του μετασχηματισμού φάσεων της πολυκρυσταλλικής ζιρκονίας*, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.

[34] Βαλαβανίδης Α.Π., 2006. *Ελεύθερες ρίζες στην οργανική χημεία*, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

[35] Carlson, L.J., 2005. *Principles of fluorescence correlation spectroscopy*, Rochester: Department of chemistry.

[36] Φασματοσκοπία, Βικιπαιδεία: η ελεύθερη εγκυκλοπαίδεια. Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%B1%CF%83%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%BF%CF%83%CE%BA%CE%BF%CF%80%CE%AF%CE%B1>

[37] Μακρινδάκη, Μ., 2005. *Χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών για την εκτίμηση της ενυδάτωσης του κερατοειδούς κατά τη διάρκεια διαθλαστικής χειρουργικής*, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο.

[38] Γιασεμίδης, Δ., 2008. *Εφαρμογές της διφωτονικής απορρόφησης*, Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.

[39] Φυτίλης, Ι., 2009. *Διφωτονική απορρόφηση νέων συμμετρικών οργανικών ενώσεων και διφωτονικός πολυμερισμός*, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.

[40] Schulman, S.G., & Ashutosh S., 1999. *Introduction to fluorescence spectroscopy*, New York: Wiley – interscience.

[41] Berlman, I.B., 1971. *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, second edition, New York: Academic Press.

[42] Kasap, S.O., 2004. *Αρχές ηλεκτρονικών υλικών και διατάξεων*, Αθήνα: Εκδόσεις Παπασωτηρίου.

[43] Steen, W.M., 1993. *Laser material processing*, London: Springer – Verlag.

[44] Σεραφετινίδης, Α. Α., 1985. *Εισαγωγή στην οπτοηλεκτρονική*, Αθήνα: Οργανισμός Εκδόσεως Διδακτικών Βιβλίων.

-
- [45] Τσακίρη, Δ., 2010. *Κατεργασία κράματος αλουμινίου με laser*, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- [46] Μακροπούλου Μ., 2007. *Εφαρμογές των laser στη βιοϊατρική – βιοφυσικοί μηχανισμοί αλληλεπίδρασης*, Σημειώσεις για το ΠΙΜΣ «Ιατρική φυσική – Ακτινοφυσική», Αθήνα.
- [47] Vij, D.R., 2006. *Handbook of applied solid state spectroscopy*, Springer.
- [48] Ready, F.G., 2001. *LIA Handbook of Laser Materials Processing*, Laser Institute of America, Magnolia Publishing.
- [49] Lakowicz J.R., 2006. *Principles of fluorescence spectroscopy*, third edition, USA: Springer.
- [50] Ndebeka W.I., 2009. *Laser Spectroscopy II*, Laser research institute, University of Stellenbosch, South Africa.
- [51] Ντάλλα, Ε., 2011. *Αναλυτική Μαθηματική Μέθοδος στη Διάγνωση Δερματικού Καρκίνου με Φασματοσκοπία του Laser Επαγόμενου Φθορισμού*, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- [52] Τα στοιχεία για τη λειτουργία του φασματόμετρου USB4000, τη λυχνία xenon καθώς και για τις οπτικές ίνες που χρησιμοποιήθηκαν, είναι από την επίσημη ιστοσελίδα της εταιρείας (www.oceanoptics.com) καθώς και από τα εγχειρίδια (manual) που συνόδευαν το φασματόμετρο.
- [53] Κωτσόπουλος, Σ., Οικονόμου, Γ., Τουμπακάρης, Δ., Νασιόπουλος, Α., *ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ*, Σημειώσεις του μαθήματος Μετάδοση Πληροφορίας, ΔΠΙΜΣ «Ηλεκτρονική και Επεξεργασία της Πληροφορίας», Πανεπιστήμιο Πατρών, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: www.hep.upatras.gr/class/download/met_pli/optikes_ines.pdf (Ημερομηνία Τελευταίας Πρόσβασης 14/10/2008).
- [54] *Οπτικές ίνες (Fiber Optics) - Καλώδια οπτικών ινών*, Αφιέρωμα στις οπτικές ίνες, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: egnatia.ee.auth.gr/~aalexioy/fiber_op.htm.
- [55] Agrawal, G.P., *Fiber – Optic Communications Systems*, third edition, New York: Wiley – interscience.
- [56] Patsayeva, S., 1995. *Fluorescent remote diagnostics of oil pollutions: oil in films and oil dispersed in the water body*, EARSeL Advances in Remote Sensing. Vol.3(No3): pp. 170-178.
- [57] Ranjan, R., Lambeth, D.N., Tromel, M., Goglia, P., and Y.Li, 1991, *Laser Texturing for Low-Flying-Height Media*, Journal of Applied Physics, Vol. 69(No8), pp.5745 - 5747.
- [58] Baumgant, P., Krainovich, D.J., Nguen, T.A., Tam, A.C., *A New Laser Technique for High Performance Magnetic Disc Drives*, IEEE Transactions on Magnetics, Vol.31 (No5/Pt.1), pp.2946-2951.

[59] Tam, A.C., Brannon, J., Baumgart, P. and Pour, I.K., 1997, *Laser Texturing of Glass Substrate*, IEEE Transactions on Magnetics, Vol.33, (No5/Pt.1), pp.3181-3183.

[60] Chimakuri, S.K., and Bhushdan, B., 1997, *Optimization of Asperities for Laser Textured Magnetic Disc Surfaces*, Tribology Transactions, Vol.40(No2), pp.303-311.

[61] Βιτσεντζάτος, Χ., 2008, *Τροποποίηση της Τραχύτητας Επιφανειών με Χρήση Laser*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα ναυπηγών μηχανολόγων μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

[62] Καμπάντας, Π., 2008, *Συγκόλληση Πολυμερών Υλικών Με Laser*, Τμήμα Ηλεκτρολογίας, Α.Τ.Ε.Ι Κρήτης, Ηράκλειο.

[63] Γιαννουδάκος, Α., 1999, *Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων του χρωμίου και του νικελίου με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας πλάσματος που επάγεται από ακτινοβολία laser*, Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

[64] Κουρκουτάς, Β., Κουταλώνης, Μ., Λιβιτσάνος, Χ., Μανδρίδης, Δ., Μπέικος, Ορφανουδάκης Θάνας, Τσαρούχας Διονύσης, Φραγκάκης Ιωάννης. ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΚΑΤΑ ΤΙΣ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ LASER, Εργασία στα πλαίσια του μαθήματος «Εφαρμογές των laser στη Βιοϊατρική και το Περιβάλλον», κατά το ακαδημαϊκό έτος 2003-2004.

[65] Ciuciu, J., Nicolae, D., Talianu, C., Scrieru, D., 2007, *Lidar Technologies, Techniques, and Measurements for Atmospheric Remote Sensing III*, Proceedings of SPIE, Vol.6750.

[66] Aristipini, P., Del Bugaro, D., Fiorani, L., Loreti, S., Palucci, A., 2004, *Mobile laser spectrofluorometer for natural waters monitoring in Sicily*, Proceedings of the SPIE, Vol. 5850, pp.190-195.

[67] Fedorov, V.I., 2004, *Studying Organic Species in Water by Laser Fluorescence Spectroscopy with a Source of Excitation in Mid-UV Range (266 nm)*, Water Resources, Vol.32(No5), pp. 549-554.

[68] Hengstermann, T. and Reuter, R.,1990, *Lidar fluorosensing of mineral oil spills on the sea surface*, Applied Optics, Vol.29(No22), pp. 3218-3227.

[69] Burlamacchi, P., Cecchi, G., Mazzinghi, P., Pantani, L., 1983, *Performance evaluation of UV sources for lidar fluorosensing of oil films*, Applied Optics, Vol.22(No1), pp. 48 – 53.

[70]Φασματοφωτόμετρο Novaspec II, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://labfish.de/en/details/pharmacia/novaspec-ii/1071.html>.

ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΑΡΘΡΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΕΝΙΚΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΣΥΓΓΡΑΦΗ

- 1) Barbini R., Colao F., Fantoni R., Fiorani L., Palucci A., 2001. *Remote sensing of the Southern Ocean: techniques and results*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol.3(No4), pp.817-830.
- 2) R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, S. Ribezzo, C. Micheli, 1998. *Design and application of a lidar fluorosensor system for remote monitoring of phytoplankton*, ICES Journal of Marine Science, Vol.55(No4), pp.793-802.
- 3) Patsayeva, S., Yuzhakov, V., Varlamov, V., Barbini, R., Fantoni, R., Frassanito, C. and Palucci, A. 2000. *Laser spectroscopy of mineral oils on the water surface*, Proceedings of EARSeLS.
- 4) Hoge, F.E. and Swift, R.N., 1980. *Oil film thickness measurement using airborne laser-induced water Raman backscatter*, Applied Optics, Applied Optics, Vol.29(No22), pp.3218-3327.
- 5) Barbini, R., Fantoni, R., Palucci, A., Ribezzo, S., 1992. *Spectral and time resolved measurements of pollutants on water surface by a XeCl laser fluorosensor*. EARSeL Advances in Remote Sensing, Vol.1(No2), pp.46-51.
- 6) Camagni, P., Colombo, A., Koechler, C., Omenetto, N., Qi, P., Rossi, G., 1991. *Fluorescence response of mineral oils: spectral yield vs absorption and decay time*, Applied Optics, Vol.30(No1), pp.26-35.
- 7) Brown C.E. and Fingas M.F., 2003. *Review of the development of laser fluorosensors for oil spill application*, Marine Pollution Bulletin, Vol.47, pp.477-484.
- 8) Yamagishi S., Hitomi K., Yamanouchi H., Yamaguchi Y. and Shibata T., 2000. *Hyperspectral Remote Sensing of the Ocean*, SPIE Vol.4154, pp.136-144.
- 9) Raymond C. S. and Karen S. B., 1981. *Optical properties of the clearest natural waters (200-800nm)*, Applied Optics, Vol.20, pp.177-184.
- 10) Sarah A. Green and Neil V. Blough, 1994. *Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters*, Limnology and Oceanography, Vol.39(No8), pp.1903-1916.
- 11) Stedmon, C., Markager, S., Rasmus B., 2003. *Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spect*, Marine Chemistry, Vol.82, pp.239-254.
- 12) Bricaud, A., Morel, A., Prieur, L., 1981. *Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains*, Limnology and Oceanography. Vol.26, pp.43-53.

-
- 13) Coble, P.G., 1996. *Characterisation of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation – emission matrix spectroscopy*, Marine Chemistry, Vol.51, pp.325– 346.
- 14) Coble, P.G., Green, S.A., Blough, N.V., Gagosian, R.B., 1990. *Characterisation of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy*. Nature, Vol.348, pp. 432-435.
- 15) De Souza Sierra, M.M., Donard, O.X.F., Lame, M., Beeline, C., Ewald, M., 1994. *Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters*, Marine Chemistry, Vol.47, pp.127-144.
- 16) Williamson, C.E., Neale, P.J., Grad, G., De Lange, H.J., Hargreaves, B.R., 2001. *Beneficial and detrimental effects of UV on aquatic organisms: implications of spectral variation*. Ecological Applications, Vol.11, pp.1843–1857.
- 17) Hudson, N., Baker, A., and Reynolds, D., 2007. *Fluorescence Analysis Of Dissolved Organic Matter in Natural, Waste and Polluted Waters – A Review*, River Search and Applications, Vol.23, pp.631-649.
- 18) Ahmad, SR, Reynolds, D., 1999. *Monitoring of water quality using fluorescence technique: prospect of on-line process control*, Water Research, Vol.33(No9), pp.2069–2074.
- 19) Baker, A., Spencer, S., 2004. *Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy*, Science of the Total Environment, Vol.333(No1–3), pp.217–232.
- 20) Chen RF. 1999. *In situ fluorescence measurements in coastal waters*, Organic Geochemistry, Vol.30(No6), pp.397–409.
- 21) Bensky, T.J., Clemo, L., Gilbert, C., Neff, B., Moline, M.A., and Rohan, D., 2008. *Observation of nanosecond laser induced fluorescence of in vitro seawater phytoplankton*, Applied Optics, Vol.47(No22), pp.3980-3986.
- 22) Kowalczyk, P., Durako, M.J., Young, H., Kahn, A.E., Cooper, W.J., Gonsior, M., 2009. *Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Interannual variability*, Marine Chemistry, Vol.113, pp.182-196.
- 23) Kowalczyk, P., Cooper, W.J., Durako, M.J., Kahn, A.E., Gonsior, M., Young, H., 2010. *Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Relationships between fluorescence and its components, absorption coefficients and organic carbon concentrations*, Marine Chemistry, Vol.118, pp.22–36.
- 24) Hansell, D.A., Carlson, C.A., 2001. *Marine dissolved organic matter and the carbon cycle*, Oceanography, Vol.14(No4), pp.41–49.
- 25) Rochelle-Newall, E.J., Fisher, T.R., 2002. *Production of chromophoric dissolved organic matter fluorescence in marine and estuarine environments: an investigation into the role of phytoplankton*, Marine Chemistry, Vol.77, pp.7 –21.

-
- 26) Schade, W., and Bublitz, J., 1996. *On-Site Laser Probe for the Detection of Petroleum Products in Water and Soil*, Environmental Science & Technology, Vol.30, pp.1451-1458.
- 27) Reuter, R., Willkomm, R., Zielinski, O., Milchers, W., 1997. *Hydrographic Laser Fluorosensing: Status and Perspectives*, Elsevier Oceanography Series, Vol.62, pp.251-258.
- 28) Bublitz, J., Dickenhausen, M., Gratz, M., Todt, S., and Schade, W., 1995. *Fiber-optic laser-induced fluorescence probe for the detection of environmental pollutants*, Applied Optics, Vol.34(No18), pp.3223-3233.
- 29) Hoge, F.E., Lyon, P.E., Wright, C.W., Swift, R.N., & Yungel J.K., 2005. *Chlorophyll biomass in the global oceans: airborne lidar retrieval using fluorescence of both chlorophyll and chromophoric dissolved organic matter*, Applied Optics, Vol.44(No14), pp.2857-2862.
- 30) Lohmannsroben, H.G. & Schober, L., 1999. *Combination of laser-induced fluorescence and diffuse-reflectance spectroscopy for the in situ analysis of Diesel-fuel-contaminated soils*, Applied Optics, Vol.38(No9), pp.1404-1410.
- 31) Ana Celia Muñoz-Muñoz, Humberto Gutiérrez-Pulido, José Manuel Rodríguez-Domínguez, Antonia Gutiérrez-Mora, Benjamín Rodríguez-Garay, and Jesús Cervantes-Martínez, 2007. *Analysis of laser-induced fluorescence spectra of in vitro plant tissue cultures*, Applied Optics, Vol.46(No11), pp.2138-2142.
- 32) Hong, H., Wu, J., Shang, S., Hu, C., 2005. *Absorption and fluorescence of chromophoric dissolved organic matter in the Pearl River Estuary, South China*, Marine Chemistry, Vol.97, pp.78-89.