



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΗΣ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΥΛΗΣ**

υπό

ΑΓΓΕΛΟΠΟΥΛΟΥ ΘΕΟΔΩΡΟΥ

Επιβλέπων: Νικόλαος Ανδρίτσος, Επίκουρος Καθηγητής



Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των

απαιτήσεων για την απόκτηση του

Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας

2006



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 5039/1
Ημερ. Εισ.: 20-11-2006
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜΒ
2006
ΑΓΤ

© Αγγελόπουλος Θεόδωρος

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος
(Επιβλέπων) Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Ερρίκος Σταπουντζής
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Βλαχογιάννης Μιχάλης
Διδάσκων ΠΔ 407/80, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Ανδρίτσο, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ερρίκο Σταπουντζή και Διδάσκοντα Μιχάλη Βλαχογιάννη για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Αναστάσιο Σταματέλλο για τον δανεισμό της δειγματοληπτικής συσκευής. Οφείλω ευχαριστίες στο εργαστήριο Φυσικών και Χημικών διεργασιών του Τμήματος Μηχ/γων Μηχ/κων Βιομηχανίας του Π.Θ και ιδιαίτερα τον Μιχάλη Βλαχογιάννη για την βοήθεια του γιά την πραγματοποίηση του πειράματος. Ακόμη, είμαι ευγνώμων στο Εργαστήριο Υλικών του Τμήματος Μηχ/γων Μηχ/κων Βιομηχανίας και στο Εργαστήριο Υλικών του Τμήματος Χημ/κων Μηχ/κων του Α.Π.Θ για την πραγματοποίηση οπτικών και χημικών αναλύσεων. Ευχαριστώ τους φίλους μου Καραλή Δημοσθένη, Ζησκάτα Ζήση, Δάλλα Πέτρο, Ευσταθίου Ιωάννη, Ηρειώτη Παναγιώτη για την υποστήριξή τους και τα όμορφα χρόνια που περάσαμε, αλλά και αυτά που θα περάσουμε. Ακόμη, ευχαριστώ ιδιαίτερα τη φίλη μου, Σταυρούλα Σκουρλέτη, για την πολύτιμη βοήθεια της σε όλα τα στάδια της εργασίας και την κατανόηση της καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου. Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, Πάνο και Ευθυμία, και την αδελφή μου Χαριτωμένη, για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Αγγελόπουλος Θεόδωρος

Πίνακας Περιεχομένων

Κεφάλαιο 1	Εισαγωγή.....	1
1.1	Γενικά.....	1
1.2	Σκοπός της διπλωματικής εργασίας.....	5
1.3	Δομή της διπλωματικής εργασίας.....	5
Κεφάλαιο 2	Αιωρούμενη Σωματιδιακή Ύλη.....	7
2.1	Ατμοσφαιρική ρύπανση.....	7
2.2	Σωματιδιακή ύλη.....	8
2.3	Πηγές της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης.....	10
2.4	Ταξινόμηση της σωματιδιακής ύλης.....	11
2.5	Αιώρηση της σωματιδιακής ύλης.....	14
2.6	Σωματιδιακή ύλη και ανθρώπινος οργανισμός.....	16
2.6.1	Έκθεση σε χημικό παράγοντα.....	16
2.6.2	Δομή αναπνευστικού συστήματος.....	17
2.6.3	Μηχανισμοί εναπόθεσης.....	19
2.6.4	Επίδραση των σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία.....	20
2.6.5	Όρια ποιότητας ατμοσφαιρικού αέρα.....	22
2.7	Ορισμός διαμέτρου σωματιδίου.....	25
Κεφάλαιο 3	Δειγματοληψία Αιωρούμενης Σωματιδιακής Ύλης.....	28
3.1	Δειγματοληψία από την ατμόσφαιρα.....	28
3.1.1	Μετεωρολογικοί παράγοντες.....	29
3.1.2	Τοπογραφικοί παράγοντες.....	29
3.1.3	Διάρκεια-συχνότητα δειγματοληψίας.....	30
3.1.4	Φυσική κατάσταση των ρύπων της ατμόσφαιρας.....	31
3.1.5	Συσκευές δειγματοληψίας και αλλοίωση δείγματος.....	35
3.2	Δειγματοληψία από πηγές εκπομπής.....	36

3.3	Μέθοδοι και συσκευές δειγματοληψίας	37
3.3.1	Αδρανειακή δειγματοληψία	39
3.3.2	Δειγματοληψία διήθησης.....	64
3.3.3	Βαρυτική δειγματοληψία.....	78
3.3.4	Ηλεκτροστατικοί κατακρημνιστές.....	81
3.3.5	Θερμικοί κατακρημνιστές	83
3.3.6	Δειγματολήπτες μεγάλου και μικρού όγκου αέρα.....	85
3.4	Προσδιορισμός συγκέντρωσης.....	92
3.4.1	Σταθμικός προσδιορισμός	93
3.4.2	Μέθοδος απορρόφησης β-ακτινοβολίας	94
3.4.3	Μέθοδος ταλάντωσης χορδής.....	96
3.4.4	Ανακλωμετρικός προσδιορισμός.....	97
3.4.5	Μέθοδος σκεδασμού του φωτός.....	100
3.4.6	Συμπεράσματα για τις έμμεσες μεθόδους δειγματοληψίας	101
Κεφάλαιο 4	Χημική ανάλυση αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης.....	102
4.1	Εισαγωγή.....	102
4.2	Βαρέα μέταλλα-Χημικά στοιχεία.....	102
4.3	Τοξικές οργανικές ενώσεις.....	105
4.4	Όξινα-Αλκαλικά συστατικά	115
4.5	Προσδιορισμός του είδους των ενώσεων της σωματιδιακής ύλης.....	117
4.6	Εξειδικευμένες τεχνικές χημικής ανάλυσης.....	118
4.6.1	Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης.....	118
4.6.2	Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ.....	119
4.6.3	Επαγωγικά συνδεδεμένο πλάσμα με ατομικής απορρόφησης φασματοσκοπία	120
4.6.4	Επαγωγικά συνδεδεμένο πλάσμα με μαζική φασματομετρία	120
4.6.5	Φασματοσκοπία ακτίνων Χ προκαλούμενη από εκπομπή πρωτονίων.....	121
4.6.6	Ανάλυση ενεργοποίησης νετρονίων.....	121

Κεφάλαιο 5 Πειραματική μεθοδολογία& αποτελέσματα	126
5.1 Περιγραφή της δειγματοληπτικής διάταξης.....	126
5.2 Θεωρήσεις στην δειγματοληψία	129
5.3 Περιγραφή της μεθόδου SEM.....	130
5.4 Αποτελέσματα από την εφαρμογή της μεθόδου SEM.....	131
Βιβλιογραφία	134

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Προέλευση της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης.....	11
Πίνακας 3.1: Διηθητικά μέσα αέρια δειγματοληψίας και αντιστοιχούμενες χημικές μέθοδοι ανάλυσης για την ανάλυση του συλλεχθέντος δείγματος	74
Πίνακας 3.2: Πίνακας των κυριότερων βάσεων μέσων διήθησης, των μεγεθών τους αλλά και των φυσικών τους χαρακτηριστικών.....	78
Πίνακας 4.1: Αναλυτικές τεχνικές για τη χημική ανάλυση αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης.....	119
Πίνακας 4.2: Συγκεντρωτικός πίνακας με πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των αναλυτικών τεχνικών.....	124

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1: Ταξινόμηση της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης με κριτήριο το μέγεθος.....	13
Σχήμα 2.2: Διάκριση σωματιδίων κατά μέγεθος και φυσικής κατάστασης.....	15
Σχήμα 2.3: Στατιστική κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων.....	16
Σχήμα 2.4: Ανατομία του αναπνευστικού συστήματος.....	18
Σχήμα 2.5: Απλό γεωμετρικό μοντέλο των πηγών και των στόχων που σχετίζονται με την δόση στους επιθηλιακούς ιστούς της βρογχικής και εξωβρογχικής περιοχής.....	19
Σχήμα 2.6: Συγκεντρώσεις PM_{10} σωματιδίων σε εσωτερικό χώρο και στον ατμοσφαιρικό αέρα τον Ιούνιο 2002 στο Όσλο, καθώς και ο αντίστοιχος ωριαίος ρυθμός δόσης όπως εκτιμήθηκε με το μοντέλο της δοσιμετρίας.....	23
Σχήμα 2.7: Μηνιαία διακύμανση ημερησίων τιμών των αιωρούμενων σωματιδίων τον Μάρτιο του 2006 στον σταθμό ατμοσφαιρικής ρύπανσης του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στο Πεδίο Άρεως του Βόλου.....	24
Σχήμα 3.1: Τρόποι δειγματοληψίας αερίων και σωματιδίων από την ατμόσφαιρα.....	32
Σχήμα 3.2: Επίδραση της ευθυγράμμισης του σωλήνα δειγματοληψίας με την διεύθυνση κίνησης της αέριας μάζας.....	34
Σχήμα 3.3: Επίδραση της ταχύτητας του ανέμου στη δειγματοληψία σωματιδίων από την ατμόσφαιρα.....	34
Σχήμα 3.4: Μεταβολή της κατανομής των σωματιδίων από δείγμα εξαιτίας της καμψής του σωλήνα δειγματοληψίας.....	36

Σχήμα 3.5: Παρουσίαση των μεθόδων και συσκευών δειγματοληψίας.....	38
Σχήμα 3.6: Ταξινόμηση των δειγματοληπτικών μεθόδων.	38
Σχήμα 3.7: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού ενσφήνωσης.....	39
Σχήμα 3.8: Συσκευή συλλογής δείγματος δύο ή και περισσότερων σταδίων.	41
Σχήμα 3.9: Δειγματολήπτης Andersen.	43
Σχήμα 3.10: Απόδοση συλλογής ενός δειγματολήπτη Andersen.	43
Σχήμα 3.11: Άποψη διαδοχικού δειγματολήπτη Andersen μεγάλου όγκου αέρα.	44
Σχήμα 3.12: Απόδοση συλλογής συσκευής δειγματοληψίας υψηλού όγκου τύπου Andersen.	45
Σχήμα 3.13: Άποψη δειγματολήπτη μεγάλου όγκου ως αποτέλεσμα σύνθεσης διαφορετικών πρότυπων συσκευών δειγματοληψίας.....	46
Σχήμα 3.14: Διαδοχικός ενσφηνωτής κρυστάλλου χαλαζία.	47
Σχήμα 3.15: Σημείο εισόδου δειγματολήπτη PM _{2.5} αδρανειακού κλασματικού διαχωρισμού.....	48
Σχήμα 3.16: Πολυβάθμια συσκευή ενσφήνωσης WINS και βάση φίλτρου.	49
Σχήμα 3.17: Η επίδραση της φυγόκεντρης δύναμης και της αδράνειας εντός ενός φυγοκεντρικού διαχωριστή.....	50
Σχήμα 3.18: Περιστροφή σωματιδίου και οι ασκούμενες δυνάμεις.	51
Σχήμα 3.19: Κυκλωνικός δειγματολήπτης.	52
Σχήμα 3.20: Τέσσερις βασικές αδρανειακές συσκευές δειγματοληψίας.	53
Σχήμα 3.21: Αρχή λειτουργίας εικονικής ενσφήνωσης.	54

Σχήμα 3.22: Διχοτομική δειγματοληπτική συσκευή.....	55
Σχήμα 3.23: Απόδοση συλλογής ενός διχοτομικού δειγματολήπτη.	55
Σχήμα 3.24: Σημείο εισόδου σε διχοτομικό δειγματολήπτη.	55
Σχήμα 3.25: Χειροκίνητος διχοτομικός δειγματολήπτης.	58
Σχήμα 3.26: Διχοτομικός δειγματολήπτης.	59
Σχήμα 3.27: Ο μηχανισμός της διάχυσης.	66
Σχήμα 3.28: Ο μηχανισμός της ανάσχεσης.	67
Σχήμα 3.29: Ο μηχανισμός της πρόσκρουσης (ή ενσφίνωσης).	68
Σχήμα 3.30: Διάφοροι τύποι δειγματοληπτών ξηρής απόθεσης.	79
Σχήμα 3.31: Αρχή λειτουργίας των ηλεκτροστατικών κατακρημνιστών.	81
Σχήμα 3.32: Στεφάνη εκκένωσης υψηλής τάσης.	82
Σχήμα 3.33: Αγωγός θερμικού κατακρημνιστή.	84
Σχήμα 3.34: Δειγματολήπτης μεγάλου όγκου αέρα.	85
Σχήμα 3.35: Δειγματολήπτες και σωματιδιακή ύλη προς δειγματοληψία.	89
• Σχήμα 3.36: Πρότυπο Sierra-Andersen/GMW 1200 δειγματοληπτών μεγάλου όγκου.	90
Σχήμα 3.37: Κατανομή της ατμοσφαιρικής αιωρούμενης ύλης (λεπτών και χονδροειδών σωματιδίων) και η κλασμάτωση της από σταθμικούς προσδιοριστές της συγκέντρωσης τους (μόνο άμεσοι δειγματολήπτες).	91
Σχήμα 3.38: Σχέδιο της εισόδου δειγματολήπτη μικρού όγκου με παροχή 2,3 m ³ /h PM ₁₀ αιωρούμενων σωματιδίων.	92
Σχήμα 3.39: Μετρητής μάζας αιωρούμενων σωματιδίων με β-ακτινοβολία.	95

Σχήμα 3.40: Διατομή ενός μετρητή ταλάντωσης για την μέτρηση της μάζας των συλλεχθέντων σωματιδίων.	96
Σχήμα 3.41: Σχηματική διάταξη συστήματος δειγματοληψίας για τον προσδιορισμό SO ₂ , NO ₂ και καπνού.	98
Σχήμα 3.42: Διεθνής πρότυπη καμπύλη αναφοράς ανακλωμετρικού προσδιορισμού του καπνού (ΕΛΟΤ 683 / 6). Ανακλώμετρο τύπου Eel, φίλτρο χάρτινο Whatman No1, αμαυρωμένη επιφάνεια εμβαδού 2,54 cm ²	99
Σχήμα 3.43: Μετρητής σκέδασης του φωτός.	100
Σχήμα 3.44: Παρουσίαση κυριότερων έμμεσων μεθόδων που αναφέρθηκαν.	101
Σχήμα 4.1: Σχηματική πειραματική διαδικασία διαλυτοποίησης αιωρούμενων σωματιδίων με ξηρή τεφροποίηση.	104
Σχήμα 4.2: Σχηματική πειραματική διαδικασία διαλυτοποίησης αιωρούμενων σωματιδίων με υγρή χώνευση με HNO ₃	105
Σχήμα 4.3: Σχηματική πειραματική διαδικασία παραλαβής μετάλλων από αιωρούμενα σωματίδια με όξινη εκχύλιση.	107
Σχήμα 4.4: Γενικό σχήμα ανάλυσης οργανικών συστατικών των αιωρούμενων σωματιδίων.	108
Σχήμα 4.5: Σχηματική απεικόνιση διαδικασία εκχύλισης φίλτρων HI-VOL (fiber glass) για τον προσδιορισμό PAHs.	111
Σχήμα 4.6: Χρωματογράφημα των μοριακών θραυσμάτων (m/z 322) των τετραχλωρο-π-διοξίνων σε εκχύλισμα ιπτάμενης τέφρας από αποτεφρωτές αστικών απορριμμάτων.	112

Σχήμα 4.7: Χρωματογράφημα HPLC/ FLD: α) πρότυπου μίγματος PAHs (NIST SRM 1647c), β) αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης.	114
Σχήμα 4.8: Συσχετισμός μεταξύ προσδιορισμού αέριου ρύπου και σωματιδίων, δειγματοληπτικής μεθόδου και αναλυτικής τεχνικής.....	122
Σχήμα 4.9: Παράδειγμα των τυπικών ορίων ανίχνευσης για τις αναλυτικές τεχνικές που προτείνονται από την EPA.....	123
Σχήμα 4.10: Σχηματική απεικόνιση της παραγωγικότητας των αναλυτικών τεχνικών.....	125
Σχήμα 5.1: Σχηματική διάταξη συστήματος δειγματοληψίας για την προκαταρτική δέσμευση αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης	126
Σχήμα 5.2: Κυκλωνικός δειγματολήπτης (χειροποίητος), που χρησιμοποιήθηκε για την προκαταρτική δέσμευση ατμοσφαιρικής αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης.	127
Σχήμα 5.3: Βάση του διηθητικού μέσου.	127
Σχήμα 5.4: Η αντλία κενού.....	128
Σχήμα 5.5: Διηθητικό μέσο μετά από 4ωρη διάρκεια δειγματοληψίας.	129
Σχήμα 5.6: Παρατήρηση σωματιδίων με την μέθοδο SEM	132
Σχήμα 5.8: Παρατήρηση σωματιδίων με την μέθοδο SEM.	132
Σχήμα 5.9: Παρατήρηση σωματιδίων με την μέθοδο SEM.	133

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Με την πάροδο των αιώνων δημιουργήθηκαν και σταθεροποιήθηκαν διάφορα μεγάλα και μικρά οικοσυστήματα, με πλούσια ποικιλία ζώντων οργανισμών. Παράλληλα, δημιουργήθηκαν διάφοροι βιογαιοχημικοί κύκλοι χημικών στοιχείων και ενώσεων με τις αντίστοιχες ισορροπίες. Κάθε παράγοντας που μετατοπίζει τα σημεία ισορροπίας στα συστήματα αυτά, δημιουργεί και τις προϋποθέσεις για απόκλιση από τους νόμους που διέπουν τη σχέση ζωής-περιβάλλοντος, η οποία μπορεί να φτάσει ακόμα και στην καταστροφή της αρμονίας ανάμεσα σ' αυτά. Η επίδραση τέτοιων παραγόντων στα οικοσυστήματα είναι αυτό που χαρακτηρίζουμε ρύπανση περιβάλλοντος.

Γενικά, οι βλαπτικές για το περιβάλλον ενέργειες εκφράζονται με όρους όπως καταστροφή, μόλυνση, ρύπανση, βλάβη, υποβάθμιση κ.ά. Ο ελληνικός νόμος για την προστασία του περιβάλλοντος, Ν.1650/1986, περιέχει τρεις ρητούς ορισμούς που συνθέτουν τη γενικότερη έννοια της προσβολής του περιβάλλοντος: ρύπανση, μόλυνση και υποβάθμιση περιβάλλοντος. Συγκεκριμένα, ο νόμος του Κράτους για την προστασία του περιβάλλοντος περιέχει ακριβή ορισμό για την ρύπανση του περιβάλλοντος και «είναι η παρουσία στο περιβάλλον ρύπων, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα ή υλικές ζημιές και γενικά να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για επιθυμητές χρήσεις του».

Η ρύπανση του περιβάλλοντος οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες, όσο και σε ανθρώπινες δραστηριότητες. Σε ό,τι αφορά τις φυσικές πηγές ρύπανσης, η ίδια η φύση έχει αναπτύξει δια μέσου των αιώνων μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού που εξισορροπούν τη ρύπανση που προκαλείται απ' αυτές. Αντίθετα, η ρύπανση που προκαλείται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες είναι επικίνδυνη, επειδή πολλές φορές οδηγεί τα οικοσυστήματα σε μη αντιστρεπτές καταστάσεις. Οι δραστηριότητες αυτές, που συνεχώς αυξάνονται, έχουν προκαλέσει αλλοιώσεις στο περιβάλλον. Σ'

αυτό συντελεί και το γεγονός ότι οι ανθρώπινες δραστηριότητες είναι άνισα κατανεμημένες και, κατά κανόνα, συγκεντρώνονται σε περιορισμένους σχετικά χώρους. Αν, μάλιστα, συνεχιστεί η αλλοίωση των οικολογικών συστημάτων, έτσι ώστε να περιοριστεί ο βαθμός αυτορρύθμισής τους, τότε θα βρεθεί σε κίνδυνο η σταθερότητα του οικοσυστήματος που ονομάζεται Γη.

Η συνειδητοποίηση αυτού του κινδύνου, ήδη από την δεκαετία του 1970, προκάλεσε κινητοποιήσεις για την προστασία του περιβάλλοντος. Παράλληλα, η επιστημονική έρευνα και τεχνολογία προσφέρουν τις υπηρεσίες τους στην αντιμετώπιση των προβλημάτων που σχετίζονται με το περιβάλλον.

Ο έλεγχος της ρύπανσης του περιβάλλοντος πρέπει να είναι πρακτικά εφαρμόσιμος, αναλυτικά άψογος και νομικά αδιάβλητος. Αυτό σημαίνει ότι ο επιστήμονας πρέπει να έχει εμπειρία στην χημική ανάλυση και ειδικές γνώσεις για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, τον συσχετισμό αυτών με περιβαλλοντικούς παράγοντες και την σωστή ταυτοποίηση και ποσοστοποίηση των πηγών εκπομπής ρύπων.

Στον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε αστικά κέντρα (π.χ Θεσσαλονίκη, Βόλος) καταγράφονται σε διάφορα σημεία οι συγκεντρώσεις CO, NO_x, SO₂, υδρογονανθράκων, φωτοχημικών οξειδωτικών (O₃, PAN) και αιωρούμενων σωματιδίων (ή σωματιδιακή ύλη), ενώ ταυτόχρονα και οι επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες.

Ως σωματιδιακή ύλη (particulate matter) ή αερόλυμα (aerosol) ορίζεται οποιοδήποτε αιώρημα σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, στερεάς ή υγρής κατάστασης, στο οποίο μεμονωμένα σωματίδια έχουν διάμετρο από μερικά νανόμετρα (nm) μέχρι μερικές δεκάδες μικρά (μm). Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη αποτελεί ένα είδος ρύπου, ο οποίος δεν είναι ενιαίος, αλλά αποτελείται από ένα μείγμα πολλών διαφορετικών συστατικών διαφορετικής προέλευσης, διαφορετικού μεγέθους και διαφορετικής χημικής σύστασης και συγκέντρωσης. Το μέγεθος, η χημική σύνθεση και η συγκέντρωση των επιμέρους συστατικών αποτελούν σημαντικά χαρακτηριστικά, ποικίλλουν και κατατάσσουν τη σωματιδιακή ύλη σε μια εξαιρετικά σύνθετη και διαφοροποιημένη κατηγορία ρύπων. Σε αντίθεση με άλλους κοινούς αέριους ρύπους (O₃, CO, SO₂, NO₂), η σωματιδιακή ύλη δεν αποτελεί μια συγκεκριμένη χημική οντότητα, αλλά είναι ένα μίγμα σωματιδίων διαφορετικού μεγέθους, σχήματος, σύνθεσης και φυσικών, χημικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων που προέρχεται από διαφορετικές πηγές. Παραδείγματα σωματιδιακής ύλης

αποτελούν τα σωματίδια που παράγονται σε διεργασίες καύσης, όπως η αιθάλη ή η τέφρα, σε φωτοχημικές διεργασίες, όπως τα σωματίδια που δημιουργούνται στην αστική ομίχλη και τα σωματίδια αλάτων που παράγονται από τη θάλασσα.

Σε γενικές γραμμές, η δειγματοληψία και η χημική ανάλυση της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης (αλλά και οποιουδήποτε ρύπου) αποτελούν επιμέρους στάδια της διαδικασίας του περιβαλλοντικού ελέγχου. Αναλυτικότερα, ο περιβαλλοντικός έλεγχος περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια: επιλογή παραμέτρων ελέγχου, δειγματοληψία, κατεργασία δειγμάτων, προσδιορισμός παραμέτρων, έλεγχος ποιότητας αποτελεσμάτων, αξιολόγηση αποτελεσμάτων, θέσπιση οριακών τιμών παραμέτρων ρύπανσης.

Η σημασία της δειγματοληψίας στους περιβαλλοντικούς ελέγχους είναι μεγάλη. Μια χημική ανάλυση, όσο καλή και αν είναι, μπορεί να αποδειχθεί άχρηστη αν το δείγμα δεν ανταποκρίνεται στην κατάσταση που είναι αντιπροσωπευτική του συγκεκριμένου χώρου και χρόνου δειγματοληψίας. Για το λόγο αυτό, πρέπει να λαμβάνονται πάντοτε τα κατάλληλα μέτρα για σωστή δειγματοληψία, είτε πρόκειται για ένα μεμονωμένο δείγμα, είτε για σειρές δειγμάτων. Οι κυριότερες απαιτήσεις που πρέπει να πληρούνται για μια σωστή δειγματοληψία είναι οι παρακάτω:

- Το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό της πραγματικής κατάστασης του περιβάλλοντος.
- Να μην αλλοιώνεται η σύσταση του δείγματος κατά την δειγματοληψία.
- Να μην επιτρέπεται η διατήρηση του δείγματος για μεγάλο χρονικό διάστημα.
- Να μπορεί να επαναλαμβάνεται έτσι ώστε να έχουμε συγκρίσιμα αποτελέσματα.
- Να είναι απλή και φθηνή.

Η δειγματοληψία της αιωρούμενης ατμοσφαιρικής, πολλές φορές, έχει ως κύριο στόχο τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της μάζας. Οι τεχνικές για τις μετρήσεις αυτές μπορούν, αρχικά, να διακριθούν σε άμεσες και έμμεσες. Οι έμμεσες τεχνικές για την μέτρηση της σωματιδιακής συγκέντρωσης περιλαμβάνουν τεχνικές και μεθόδους που στηρίζονται στην απορρόφηση της β-ακτινοβολίας και σκεδασμού του φωτός, που όμως ελάχιστα θα απασχολήσουν την παρούσα εργασία. Κυρίως θα εξεταστούν οι άμεσες μέθοδοι (ή χειρωνακτικές), οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της συνολικής αιωρούμενης ύλης, PM_{10} και άλλων μικρότερων αιωρημάτων.

Ιστορικά, οι πρώτες μετρήσεις και δειγματοληψίες ξεκίνησαν για τα ολικώς αιωρούμενα σωματίδια (Total Suspended Particles, TSP), τα οποία έχουν σχετικά μεγάλη διάμετρο. Στην συνέχεια, αναπτύχθηκαν συσκευές δειγματοληψίας για PM_{10} και οδήγησαν στους δειγματολήπτες μεγάλου και μικρού όγκου. Η λειτουργία των συγκεκριμένων δειγματοληπτών βασίζεται στην διήθηση του ατμοσφαιρικού αέρα. Αξιοσημείωτο είναι ότι μπορεί να γίνει μια περαιτέρω κατηγοριοποίηση των δειγματοληπτών με κριτήριο τον βασικό μηχανισμό που χρησιμοποιούν για την δειγματοληψία αερολυμάτων. Έτσι, μπορούμε να έχουμε τους αδρανειακούς συλλέκτες, που στηρίζονται στο μηχανισμό της πρόσκρουσης, την ενσφήνωση και την φυγοκεντρική δειγματοληψία. Κλασικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι οι διαδοχικοί ενσφηνωτές, οι εικονικοί και οι κυκλωνικοί προσκρουστήρες, αλλά και οι διχοτομικοί δειγματολήπτες, όπως οι δειγματολήπτες Partisol. Επίσης, υπάρχουν οι δειγματολήπτες διήθησης, στους οποίους ανήκουν οι δειγματολήπτες μεγάλου και μικρού όγκου. Σημαντικό ρόλο σε αυτή τη κατηγορία παίζουν τα διηθητικά μέσα, διότι κατά κάποιο τρόπο υπαγορεύουν και την αντιστοιχούμενη αναλυτική μέθοδο για την χημική ταυτοποίηση της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης. Τέλος, λιγότερο διαδεδομένοι είναι οι βαρυτικοί, θερμικοί και ηλεκτροστατικοί δειγματολήπτες. Σε μια δειγματοληπτική συσκευή μπορούν να υπάρχουν και να δρουν διάφοροι φυσικοί μηχανισμοί, οι οποίοι επηρεάζουν τον βαθμό απόδοσης της δειγματοληψίας.

Από την άλλη, η χημική ανάλυση μπορεί να γίνει με εξειδικευμένες τεχνικές, που περιλαμβάνουν φασματομετρικές και μικροσκοπικές μεθόδους. Μια κατηγοριοποίηση των αναλυτικών τεχνικών μπορεί να γίνει με κριτήριο, το πόσο καταστρεπτικές είναι για το συλλεχθέν δείγμα. Έτσι διακρίνουμε τις καταστρεπτικές και τις μη-καταστρεπτικές τεχνικές χημικής ανάλυσης. Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται μόνο οι κυριότερες μέθοδοι χημικής ταυτοποίησης και ανάλυσης. Ωστόσο, γίνεται αναφορά στο ποια ακριβώς κατηγορία ανήκουν με βάση το παραπάνω κριτήριο, αλλά και κριτήρια όπως το όριο ανίχνευσης, ο τρόπος εισαγωγής του δείγματος στο όργανο ανάλυσης, τα αντιστοιχούμενα διηθητικά μέσα δειγματοληψίας, ο χρόνος προετοιμασίας του δείγματος, το όριο ταυτόχρονης ανίχνευσης χημικών στοιχείων και το κόστος.

1.2 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

Κύριος στόχος αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η ανασκόπηση των μεθόδων δειγματοληψίας και της χημικής ταυτοποίησης της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης. Ένας δεύτερος στόχος της εργασίας είναι η προκαταρκτική δέσμευση και παρατήρηση των λεπτών σωματιδίων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.

Αναλυτικότερα, οι στόχοι της εργασίας είναι:

- Ο ορισμός, η πολύπλευρη περιγραφή, η ταξινόμηση της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης και αλληλεπίδραση της με τον ανθρώπινο οργανισμό.
- Η πλήρης καταγραφή και η αναλυτική παρουσίαση των κυριότερων άμεσων μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τη δειγματοληψία αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης.
- Η καταγραφή των κυριότερων μεθόδων παρατήρησης και χημικής ανάλυσης της σωματιδιακής ύλης για τον προσδιορισμό σημαντικών κατηγοριών ρύπων.
- Η παρουσίαση έμμεσων μεθόδων και τεχνικών για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.
- Η προκαταρκτική δέσμευση αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης μέσω απλής δειγματοληπτικής διάταξης και η παρατήρηση μικρών σωματιδίων. Παράλληλα γίνεται και προσδιορισμός του σωματιδιακού μεγέθους και σχήματος από το συλλεχθέν υλικό.

1.3 Δομή της διπλωματικής εργασίας

Η διεθνής βιβλιογραφία εξελίσσεται ραγδαία στο αντικείμενο της δειγματοληψίας και των αναλυτικών τεχνικών χημικής ταυτοποίησης της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης. Πριν από μερικά χρόνια σπάνια θα συναντούσε κάποιος συγγράμματα, εγχειρίδια και πηγές στο Διαδίκτυο που να αναφέρονται στα παραπάνω ζητήματα, τα οποία είναι συνυφασμένα με την ατμοσφαιρική ρύπανση και τον έλεγχο της. Σήμερα, υπάρχει πληθώρα τέτοιων πηγών και προβλέπεται ακόμα μεγαλύτερη ευκολία εξεύρεσης πηγών για την μελέτη της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης. Πρωτοπόρος, αναμφισβήτητα, σε αυτές τις έρευνες είναι οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (ΗΠΑ). Εκεί έχουν θεσπιστεί Εθνικά Πρότυπα Ποιότητας Ατμόσφαιρας Περιβάλλοντος (National Ambient Air Quality Standards, NAAQS) υπό την αιγίδα και καθοδήγηση του εθνικού τους φορέα, του Οργανισμού

Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency, US EPA). Έπονται ισχυρά οικονομικά κράτη, όπως ο Καναδάς και Αυστραλία, αλλά και η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε), που κινούνται στον ίδιο άξονα, ώστε να ορίσουν επιβλαβή όρια, όρια ανοχής, οριακές τιμές, όρια ωφέλειας (οικονομικού χαρακτήρα) και επιθυμητών ορίων. Συνήθως, όμως, τα τελευταία προτείνονται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας και τις Οικολογικές Οργανώσεις.

Με βάση τα παραπάνω, χρησιμοποιήθηκαν συγκεκριμένες πηγές από τη διεθνή βιβλιογραφία και από ιστοσελίδες του Διαδικτύου που σχετίζονται με αυτό το θέμα. Ακόμα, στην χώρα μας αναπτύσσεται σχετική βιβλιογραφία οπότε υπήρξαν αξιόπιστες πηγές για να εκπληρωθούν οι στόχοι καταγραφής και παρουσίασης μεθόδων και τεχνικών για δειγματοληψία και χημική ανάλυση της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης.

Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται πολύπλευρη παρουσίαση της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης με τον ορισμό της, τις πηγές εκπομπής της και την κατηγοριοποίηση της με διαφορετικά κριτήρια. Επίσης, παρουσιάζεται η επίδραση της στον ανθρώπινο οργανισμό και τα επιθυμητά όρια βάσει της ισχύουσας νομοθεσίας. Αμέσως μετά, στο Κεφάλαιο 3, γίνεται περιγραφή των κυριότερων μεθόδων, συσκευών, υλικών και φυσικών μηχανισμών που χρησιμοποιούνται στην δειγματοληψία αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης. Επίσης, γίνεται αναφορά σε βασικές μεθόδους προσδιορισμού μάζας των διαφόρων κατηγοριών αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης με πιο σύγχρονα μέσα. Έπεται το Κεφάλαιο 4, στο οποίο γίνεται περιγραφή μεθόδων χημικής ανάλυσης της σωματιδιακής για τον προσδιορισμό τριών σημαντικών κατηγοριών ρύπων (βαρέων μετάλλων, τοξικών οργανικών ενώσεων και όξινων και αλκαλικών συστατικών). Πολλές φορές, υπενθυμίζονται τρόποι δειγματοληψίας και προετοιμασίας του δείγματος όπως και τεχνικές χημικής ανάλυσης που έχουν πιο ευρύ φάσμα και στηρίζονται σε φασματοσκοπικές τεχνικές. Τέλος, στο Κεφάλαιο 5 γίνεται παρουσίαση των πειραματικών μετρήσεων και αναλύσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΥΛΗ

2.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση

Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία, ως ρύπος ορίζεται «κάθε ουσία η οποία διοχετεύεται αμέσως ή εμμέσως από τον άνθρωπο στον αέρα του περιβάλλοντος και ενδέχεται να έχει επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία ή/και το περιβάλλον στο σύνολο του» (1999/30/ΕΚ). Ένας ή περισσότεροι ρύποι, που εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα, μπορούν να αποτελέσουν αυτό που λέγεται ατμοσφαιρική ρύπανση. Συγκεκριμένα, ο ελληνικός νόμος για την προστασία του περιβάλλοντος, Ν. 1650/1986, περιέχει ακριβή ορισμό για την ρύπανση του περιβάλλοντος ότι «είναι η παρουσία στο περιβάλλον ρύπων, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα ή υλικές ζημιές και γενικά να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για επιθυμητές χρήσεις του».

Η ατμοσφαιρική ρύπανση προκαλείται από πολλές σύγχρονες δραστηριότητες, πολλές από τις οποίες χρησιμοποιούν ως καύσιμη ύλη ανθρακούχα καύσιμα. Οι πηγές αυτών των δραστηριοτήτων έχουν ανθρώπινη προέλευση. Τα αίτια της ρύπανσης της ατμόσφαιρας είναι η κυκλοφορία από τα μέσα συγκοινωνίας (κασαέρια και αναθυμιάσεις), η παραγωγή ενέργειας, η βιομηχανία και οι μικροκαταναλωτές. Επομένως, ο ατμοσφαιρικός αέρας δεν είναι πάντα καθαρός, αλλά κατά κανόνα περιέχει διάφορες ουσίες. Πολλές από αυτές γίνονται τοξικές, όταν η συγκέντρωσή τους υπερβεί ορισμένες τιμές (οριακές τιμές). Βάσει νομοθεσίας ορίζεται ως οριακή τιμή «ένα επίπεδο καθορισμένο, βάσει επιστημονικών γνώσεων, με σκοπό να αποφεύγονται να προλαμβάνονται ή να μειώνονται οι επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία ή/και στο σύνολο του περιβάλλοντος το οποίο πρέπει να επιτευχθεί εντός δεδομένης προθεσμίας χωρίς εν συνεχεία υπερβάσεις». Εδώ, θα πρέπει να σημειωθεί ότι ορισμένα κράτη (όπως οι ΗΠΑ) έχουν θεσπίσει, εκτός από όρια, και μέτρα για την αντιμετώπιση της συνεχούς ρύπανσης, που υφίσταται η ατμόσφαιρα, οπότε και έχουν επιβληθεί Εθνικά Πρότυπα Ποιότητας

Ατμόσφαιρας Περιβάλλοντος (National Ambient Air Quality Standards, NAAQS). Οι κυριότεροι παράμετροι που καθορίζουν την έκταση της ρύπανσης που υφίσταται η ατμόσφαιρα είναι :

- Θειούχες ενώσεις
- Αζωτούχες ενώσεις
- Οξείδια του άνθρακα
- Υδρογονάνθρακες
- Αιωρούμενα σωματίδια

Στην Ελλάδα, έχουν, επίσης, θεσπιστεί όρια και μέτρα για την αντιμετώπιση της ρύπανσης και από τα αιωρούμενα σωματίδια. Το Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης με την κοινοτική οδηγία 1999/30/ΕΚ έχει θεσπίσει οριακές τιμές για την συγκέντρωση σωματιδιακής ύλης στον αέρα του περιβάλλοντος.

2.2 Σωματιδιακή Ύλη

Ως σωματιδιακή ύλη (particulate matter) ή αερόλυμα (aerosol) ορίζεται οποιοδήποτε αιώρημα σωματιδίων στην ατμόσφαιρα στερεάς ή υγρής κατάστασης. Στην ατμοσφαιρική σωματιδιακή ύλη θεωρείται ότι γενικά το μέγεθος των σωματιδίων ποικίλλει από μερικά νανόμετρα (nm) μέχρι μερικές δεκάδες μικρά (μm). Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη αποτελεί ένα είδος ρύπου, ο οποίος δεν είναι ενιαίος, αλλά αποτελείται από ένα μείγμα πολλών διαφορετικών συστατικών διαφορετικής προέλευσης, διαφορετικού μεγέθους και διαφορετικής χημικής σύστασης και συγκέντρωσης. Την σωματιδιακή ύλη την συναντάμε με τον όρο PM στην διεθνή βιβλιογραφία και με τον όρο ΑΣ στην ελληνική βιβλιογραφία. Μάλιστα, στην ελληνική νομοθεσία δίνεται ορισμός για τα ΑΣ. Στην ελληνική νομοθεσία τα ΑΣ₁₀ ορίζονται ως «τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου κατά μέγεθος διαλογής το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 10 μm» και τα ΑΣ_{2,5} τα ορίζει ως «τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου κατά μέγεθος διαλογής το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 2,5 μm». Το μέγεθος, η χημική σύνθεση και η συγκέντρωση των επιμέρους συστατικών αποτελούν σημαντικά χαρακτηριστικά, ποικίλλουν και κατατάσσουν τη σωματιδιακή ύλη σε μια εξαιρετικά σύνθετη και διαφοροποιημένη κατηγορία ρύπων.

Σε αντίθεση με άλλους κοινούς αέριους ρύπους (O₃, CO, SO₂, NO₂), η σωματιδιακή ύλη δεν αποτελεί μια συγκεκριμένη χημική οντότητα, αλλά είναι ένα

μίγμα σωματιδίων ή αιωρημάτων διαφορετικού μεγέθους, σχήματος, σύνθεσης και φυσικών, χημικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων που προέρχεται από διαφορετικές πηγές. Παραδείγματα σωματιδιακής ύλης αποτελούν τα σωματίδια που παράγονται σε διεργασίες καύσης, όπως η αιθάλη ή η τέφρα, σε φωτοχημικές διεργασίες, όπως τα σωματίδια που δημιουργούνται στην αστική ομίχλη και τα σωματίδια αλάτων που παράγονται από τη θάλασσα.

Όπως αναφέρθηκε στον ορισμό της, η σωματιδιακή ύλη μπορεί να είναι στερεής ή υγρής κατάστασης, αλλά επιπλέον μπορεί να αποτελείται από ένα στερεό πυρήνα που περιβάλλεται από υγρή φάση. Η σύστασή της ποικίλλει, αφού μπορεί να περιλαμβάνει ανόργανα ιόντα, στοιχειακό άνθρακα, μεταλλικές, οργανικές και κρυσταλλικές ενώσεις και επιπλέον νερό, αν πρόκειται για υγροσκοπικά σωματίδια. Ιδιαίτερα ο αριθμός των οργανικών ενώσεων που είναι δυνατόν να συνιστούν τη σωματιδιακή ύλη ανέρχεται σε πολλές εκατοντάδες. Τα πρωτογενή (primary particles) σωματίδια εκπέμπονται άμεσα από τις πηγές, ενώ τα δευτερογενή σωματίδια (secondary particles) διαμορφώνονται μέσω χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα μεταξύ αερίων, όπως το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (O_2) και ο υδρατμός (H_2O), του όζοντος (O_3), ριζών, όπως το υδροξύλιο (OH^\cdot) και η νιτρική ρίζα (NO_3^\cdot), και άλλων ρύπων, όπως το διοξείδιο του θείου (SO_2), τα οξείδια του αζώτου (NO_x) και τα οργανικά αέρια από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Η διαδικασία σχηματισμού δευτερογενούς σωματιδιακής ύλης περιλαμβάνει την πυρηνοποίηση σωματιδίων που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα, την προσρόφηση αερίων στα υπάρχοντα σωματίδια και τη συσσωμάτωσή τους. Κατά συνέπεια, οποιοδήποτε δεδομένο σωματίδιο μπορεί να περιέχει σωματιδιακή ύλη από πολλές πηγές. Επιπλέον, η σωματιδιακή ύλη από μια δεδομένη πηγή είναι πιθανό να αποτελείται από ένα μίγμα χημικών συστατικών, ενώ σωματίδια από διαφορετικές πηγές μπορούν να συσσωματωθούν για να διαμορφώσουν ένα νέο σωματίδιο. Έτσι, η σωματιδιακή ύλη μπορεί να θεωρηθεί ως μίγμα διαφόρων μιγμάτων.

Η πλήρης περιγραφή της σωματιδιακής ύλης θα περιελάμβανε μια αθροιστική αναφορά στη χημική σύνθεση, τη μορφολογία, το μέγεθος κάθε επιμέρους σωματιδίου και τη σχετική συνεισφορά κάθε τύπου σωματιδίων στο συνολικό σχηματισμό (Seinfeld and Pandis, 1998). Μέχρι σήμερα, για τον υπολογισμό της επιφάνειας χρησιμοποιούνται οι κατανομές μεγέθους των σωματιδίων από την αεροδυναμική συμπεριφορά ή τη σκέδαση του φωτός. Η χημική σύσταση συνήθως καθορίζεται από την ανάλυση των δειγμάτων.

2.3 Πηγές της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης

Η προέλευση των σωματιδίων μπορεί να είναι αιωρήματα εδαφικής προέλευσης που προέρχονται από τις ακάλυπτες από βλάστηση περιοχές. Επίσης, μικροκρυσταλλικές μορφές αλάτων της θάλασσας που προέρχονται από την εξάτμιση των θαλασσινών σταγονιδίων (μεγέθους από 1 έως 10 μm) και οργανικά αιωρήματα (όπως γύρη, μικρόβια μεγέθους από 10^{-5} έως 10^{-2} m). Ακόμη, περιλαμβάνονται καπνοί και στάχτη (τέφρα), αλλά και σωματίδια από ανθρώπινες δραστηριότητες.

Οι πηγές εκπομπής σωματιδίων διακρίνονται σε *ανθρωπογενείς* και *φυσικές πηγές*. Οι πρώτες αναφέρονται σε διεργασίες που πραγματοποιούνται ηθελήμένα με ανθρώπινη παρέμβαση με σκοπό την παραγωγή έργου, ενώ οι δεύτερες αναφέρονται σε τυχαίες συνήθως διεργασίες που πραγματοποιούνται με φυσικό τρόπο στην ατμόσφαιρα.

Οι ανθρωπογενείς πηγές μπορούν περαιτέρω να διαιρεθούν σε σταθερές και κινητές πηγές. Στην πρώτη κατηγορία περιλαμβάνονται διεργασίες όπως η καύση ορυκτών καυσίμων για παραγωγή ενέργειας, η κεντρική θέρμανση κατοικιών και χώρων εργασίας, οι βιομηχανικές διεργασίες, η επεξεργασία μετάλλων, ορυκτών και πετροχημικών, οι εργασίες κατασκευής και κατεδάφισης, οι γεωργικές εργασίες ιδιαίτερα σε ξερά και διαβρωμένα εδάφη, η διάθεση και ανακύκλωση αποβλήτων. Οι κινητές πηγές εκπομπής σωματιδίων περιλαμβάνουν τις άμεσες εκπομπές πρωτογενούς και δευτερογενούς σωματιδιακής ύλης από οδικά και μη οχήματα, όπως αυτοκίνητα, τρένα, πλοία, αεροπλάνα.

Οι φυσικές πηγές εκπομπής σωματιδίων περιλαμβάνουν τη μεταφερόμενη σκόνη μέσω του ανέμου από το έδαφος, τη θαλασσινή αύρα και τα υπολείμματα φυτών και εντόμων. Επιπλέον, οι πυρκαγιές από φυσικά αίτια, οι εκρήξεις ηφαιστειών και η διάβρωση επιφανειών από τον άνεμο αποτελούν διεργασίες εκπομπής σημαντικών ποσοτήτων σωματιδιακής ύλης στην ατμόσφαιρα. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα σημαντικότερα επιμέρους συστατικά της σωματιδιακής ύλης.

Πίνακας 2.1 - Προέλευση της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης.

Συστατικά σωματιδιακής ύλης	Πρωτογενής		Δευτερογενής	
	Φυσική	Ανθρωπογενής	Φυσική	Ανθρωπογενής
SO_4^{-2}	Θαλασινή αύρα	Καύση ορυκτών καυσίμων	Οξείδωση ενώσεων S από πυρκαγιές και ηφαιστεια	Οξείδωση ενώσεων S από καύση ορυκτών καυσίμων
NO_3^-	-	-	Οξείδωση NO_x από πυρκαγιές	Οξείδωση NO_x από καύση ορυκτών καυσίμων
Ορυκτά	Διάβρωση	Κατασκευές και κατεδαφίσεις, Αγροτικές εργασίες	-	-
NH_4^+	-	-	Εκπομπές NH_3 από άγρια ζώα	Εκπομπές NH_3 από υπονόμους, λιπάσματα
Οργανικός άνθρακας	Πυρκαγιές	Φωτιές, εξατμίσεις οχημάτων, φθορά ασφάλτου και ελαστικών	Οξείδωση υδρογονανθράκων από φυτά και πυρκαγιές	Οξείδωση υδρογονανθράκων από εξατμίσεις οχημάτων
Στοιχειακός άνθρακας	Πυρκαγιές	Φωτιές, εξατμίσεις οχημάτων, φθορά ασφάλτου και ελαστικών	-	-
Μέταλλα	Ηφαιστειακή δραστηριότητα, διάβρωση	Καύση ορυκτών καυσίμων, φθορά	-	-
Βιολογικά	Βακτήρια, ιοί, υπολείμματα φυτών και ζώων, γύρη	-	-	-

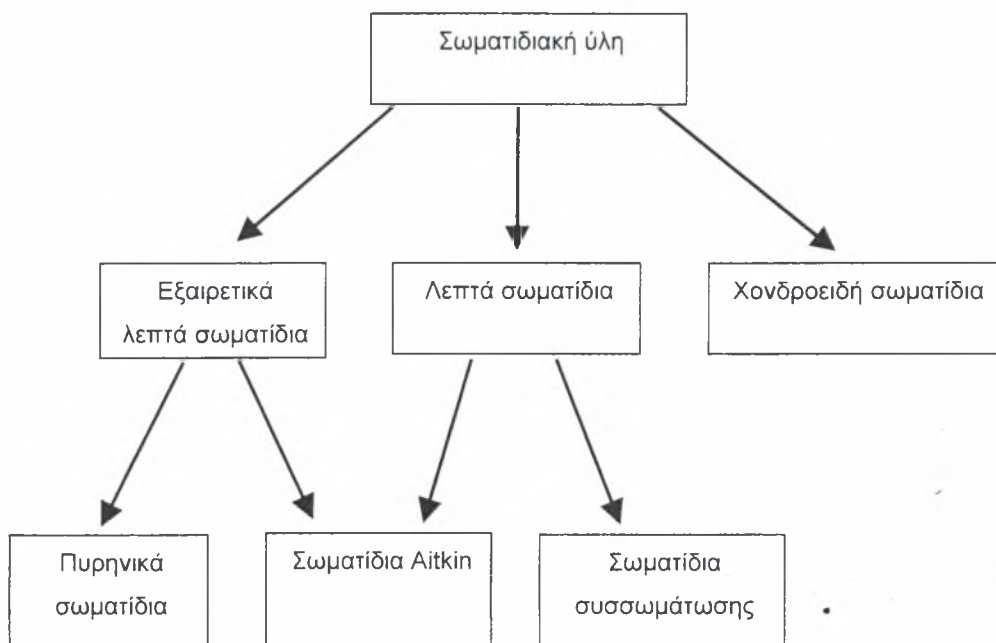
2.4 Ταξινόμηση της σωματιδιακής ύλης

Η πρώτη διάκριση που μπορούμε να κάνουμε για την σωματιδιακή ύλη είναι σε *πρωτογενή* και σε *δευτερογενή*. Το κριτήριο της παραπάνω διάκρισης είναι η τροποποίηση της χημικής σύστασης και κατάστασης. Η πρωτογενής σωματιδιακή ύλη έχει την ίδια χημική σύσταση και κατάσταση στην οποία εκτέμφθηκε ή παράχθηκε. Τα σωματίδια της πρωτογενούς σωματιδιακής ύλης τα καλούμε απλώς πρωτογενή. Τα πρωτογενή σωματίδια εισάγονται άμεσα στην ατμόσφαιρα σε αντίθεση με τα δευτερογενή σωματίδια, τα οποία διαμορφώνονται εν μέσω χημικής

αντιδράσεως μεταξύ των πρωτογενών και άλλων σωματιδίων της ατμόσφαιρας. Τα πρωτογενή χονδροειδή σωματίδια παράγονται κυρίως από μηχανικές και φυσικές διεργασίες και αποτελούνται από σωματίδια που μεταφέρονται μέσω του ανέμου, από σκόνη που παράγουν τα οχήματα και σωματίδια που παράγονται κατά την καύση, όπως η τέφρα και η αιθάλη. Τα πρωτογενή λεπτά σωματίδια εκπέμπονται από τις πηγές είτε άμεσα ως σωματίδια είτε ως ατμοί που συμπυκνώνονται γρήγορα. Αποτελούνται κυρίως από αιθάλη από τους κινητήρες diesel, από μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων και στοιχεία όπως As, Se, Zn. Η δευτερογενής σωματιδιακή ύλη παράγεται συνήθως από χημικές αντιδράσεις μεταξύ πρωτογενούς σωματιδιακής ύλης και ελεύθερων ή προσροφημένων αερίων. Οι διαδικασίες σχηματισμού μπορούν να οδηγήσουν είτε στο σχηματισμό νέων σωματιδίων είτε στην προσρόφηση σωματιδιακής ύλης στα προϋπάρχοντα σωματίδια. Το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων θεικών και νιτρικών αλάτων διαμορφώνονται από χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα. Ο σχηματισμός δευτερογενούς σωματιδιακής ύλης εξαρτάται από πολυάριθμους παράγοντες συμπεριλαμβανομένων της συγκέντρωσης των πρωτογενών σωματιδίων, της συγκέντρωσης άλλων αερίων δραστικών ουσιών όπως το όζον, το υδροξύλιο και τις ρίζες, των ατμοσφαιρικών συνθηκών (θερμοκρασία, υγρασία). Για παράδειγμα, όταν αντιδρά το όζον με τις ακόρεστες πτητικές οργανικές ενώσεις, παράγονται νέες ενώσεις οι οποίες είτε κατακάθονται στα υπάρχοντα σωματίδια είτε δημιουργούν νέα, διαμορφώνοντας έτσι δευτερογενή σωματιδιακή ύλη.

Επίσης, μπορούμε να διακρίνουμε την σωματιδιακή ύλη με βάση το μέγεθος των σωματιδίων που την συγκροτούν. Επομένως, υπάρχουν τα *λεπτά* σωματίδια (fine particles) και τα *χοντροειδή* σωματίδια (coarse particles). Στα λεπτά σωματίδια μπορούν να συμπεριληφθούν τα πολύ λεπτά σωματίδια. Συγκεκριμένα, τα *πολύ λεπτά σωματίδια* (ultra fine particles) είναι σωματίδια διαμέτρου μικρότερης από 0,1 μm. Αποτελούνται από τα προϊόντα καύσης, τους πυρήνες θαλασσινών αλάτων και τα τελικά προϊόντα των χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα που περιλαμβάνουν το όζον και τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC). Τα μικρότερα σωματίδια πλησιάζουν το μέγεθος των μορίων μεγάλων αερίων ενώσεων. Τα λεπτά σωματίδια (fine particles) έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από 0,1 μm έως 2,5 μm. Αποτελούνται κυρίως από τα σωματίδια καπνού και σκόνης. Τα χονδροειδή σωματίδια (coarse particles) έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 2,5 μm. Αποτελούνται κυρίως από τους σπόρους μυκήτων, τη γύρη και τα σωματίδια που παράγονται μέσω φυσικών

διεργασιών, όπως η διάβρωση από τον αέρα και η ηφαιστειακή δραστηριότητα. Χαρακτηρίζονται από σχετικά υψηλές ταχύτητες καθίζησης και εναποτίθενται σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα.



Σχήμα 2.1 - Ταξινόμηση της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης με κριτήριο το μέγεθος.

Τέλος, μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε τη σωματιδιακή ύλη με κριτήριο τη φυσική κατάσταση. Επομένως, μπορούμε να έχουμε (Friedlander, 1997) την σκόνη (dust), όπου πρόκειται για αιωρήματα στερεής κατάστασης και αρκετά μεγάλης διαμέτρου, από 1 μm μέχρι περίπου 100 μm . Τα αιωρήματα αυτά προέρχονται από μηχανικές διεργασίες (π.χ. λείανση, θραύση), όπου είτε παράγονται σ' αυτές είτε συμπαρασύρονται από αέρια κατά τη διάρκεια της μηχανικής διεργασίας, είτε χρησιμοποιούνται άμεσα, όπως η άμμος σε εργασίες αμμοβολής. Επίσης, μπορούμε να διακρίνουμε τον καπνό (fume). Σε αυτή την περίπτωση έχουμε να κάνουμε με αιωρήματα στερεής κατάστασης και αρκετά μικρής διαμέτρου ($D_p < 1 \mu\text{m}$). Συνήθως, πρόκειται για οξείδια μετάλλων που προέρχονται από συμπύκνωση ατμών μέσω εξάχνωσης ή απόσταξης. Παραδείγματα καπνών αποτελούν τα οξείδια του ψευδαργύρου και του μολύβδου που παράγονται κατά την συμπύκνωση και οξείδωση

των μετάλλων σε υψηλές θερμοκρασίες. Συχνά, τα σωματίδια αυτά είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για τον ανθρώπινο οργανισμό. Μια άλλη κατηγορία είναι η *ομίχλη* (mist ή fog), δηλαδή αιωρήματα υγρής κατάστασης και διαμέτρου που κυμαίνεται από 0,5 έως 3,0 μm . Διαμορφώνονται από τη συμπύκνωση ατμών και μερικές φορές από χημικές αντιδράσεις. Παράδειγμα αποτελεί ο σχηματισμός της ομίχλης θειικού οξέος. Το αέριο τριοξείδιο του θείου SO_3 γίνεται υγρό δεδομένου ότι το σημείο δρόσου του είναι στους 22°C . Τα μόριά του είναι υγροσκοπικά και έτσι παράγεται ομίχλη H_2SO_4 . Συχνά χρησιμοποιείται και ο όρος «αχλύς» (haze), που αφορά σε ένα αερόλυμα που παρεμποδίζει την ορατότητα. Μια ιδιαίτερη κατηγορία είναι η *αιθάλη* (soot) και ο όρος εφαρμόζεται για συσσωματώματα σωματιδίων άνθρακα εμποτισμένα με «πίσσα», παραγόμενα κατά την ατελή καύση ανθρακούχων υλικών. Κατά τη διάρκεια της καύσης οργανικών ενώσεων παράγονται, επιπλέον, υδρογονάνθρακες, οργανικά οξέα, οξειδία του θείου και του αζώτου. Εντούτοις, μόνο τα στερεά σωματίδια που προκύπτουν κατά την ατελή καύση των οργανικών ενώσεων ονομάζονται καπνός. Τέλος, μπορούμε να διακρίνουμε τα *σταγονίδια* (spray), τα οποία πρόκειται για σωματίδια υγρής κατάστασης που διαμορφώνονται από τη διάσπαση σε απλούστερα στοιχεία μιας αρχικής ένωσης σε υγρή μορφή. Στο *Σχήμα 2.2* παρουσιάζονται διάφορα σωματίδια κατά μέγεθος και φυσική κατάσταση και στο *Σχήμα 2.3* παρουσιάζεται η στατιστική κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων.

Με βάση τα παραπάνω η σωματιδιακή ύλη με κριτήριο τη φυσική κατάσταση διακρίνεται, επιγραμματικά, στις εξής κατηγορίες :

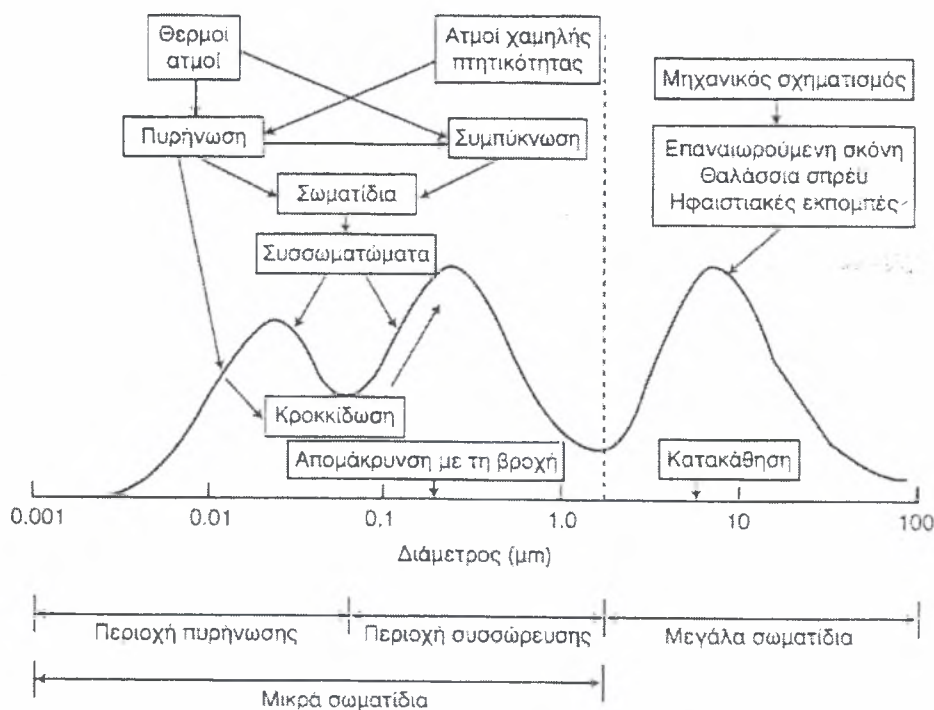
- Σκόνη
- Καπνός
- Ομίχλη
- Αιθάλη
- Σταγονίδια

2.5 Αιώρηση της σωματιδιακής ύλης

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το χρόνο που η σωματιδιακή ύλη παραμένει αιωρούμενη στο περιβάλλον είναι :

- Η υγρασία του αέρα
- Η θερμοκρασία του αέρα
- Η ταχύτητα και κατεύθυνση του αέρα

σωματιδίων είναι πολύ μικρή, έτσι, για παράδειγμα, ένα σωματίδιο διαμέτρου 1 μm έχει ταχύτητα καθίζησης περίπου 1 cm/sec σε ιδανικές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Εξαιτίας, όμως, του τυρβώδους ροϊκού πεδίου της γήινης ατμόσφαιρας τα σωματίδια που είναι μικρότερα από 20 μm σπάνια καθιζάνουν λόγω βαρύτητας. Ο δεύτερος μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η επαφή με τη γήινη επιφάνεια. Πολλά σωματίδια, όταν έρχονται σε επαφή με τη βλάστηση ή με επιφανειακά νερά, προσροφούνται και καθιζάνουν. Τέλος, ο τρίτος σημαντικός μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η απόπλυση. Η βροχή παρασέρνει τα σωματίδια, τα οποία εγκλωβίζονται στις σταγόνες, και έτσι καθιζάνουν στην γήινη επιφάνεια.



Σχήμα 2.3 - Στατιστική κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων (Λαζαρίδης, 2005).

2.6 Σωματιδιακή ύλη και ανθρώπινος οργανισμός

2.6.1 Έκθεση σε χημικό παράγοντα

Ως έκθεση ορίζεται η συγκέντρωση του ρύπου που έρχεται σε επαφή με τον ανθρώπινο οργανισμό σε ορισμένη χρονική περίοδο. Ο προσδιορισμός της τιμής έκθεσης σε σωματιδιακή ύλη με εισπνοή πραγματοποιείται με μέτρηση της συγκέντρωσης του ρύπου στη ζώνη αναπνοής του ατόμου από ατομική μετρητική διάταξη, καθώς αυτό κινείται στο χώρο. Ως ζώνη αναπνοής ορίζεται ένα ημισφαίριο

ακτίνας 300 mm που εκτείνεται μπροστά από το πρόσωπο του ατόμου. Κέντρο του ημισφαιρίου θεωρείται το μέσο της νοητής ευθείας που ενώνει τα αυτιά. Η μέγιστη, η στιγμιαία και η μέση έκθεση έχουν μονάδες συγκέντρωσης που συνήθως για σωματιδιακή ύλη είναι mg/m^3 , ενώ η συνολική έκθεση έχει μονάδες συγκέντρωσης επί χρόνο.

Η συνολική έκθεση μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$E(t_1, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} C_s(t) dt \quad (2.1)$$

όπου, $E(t_1, t_2)$ είναι η συνολική έκθεση κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος από t_1 έως t_2 και C_s είναι η στιγμιαία έκθεση του ατόμου καθώς κινείται στο χώρο και το χρόνο.

Η μέση έκθεση μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\varepsilon(t_1, t_2) = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} C_s(t) dt \quad (2.2)$$

όπου, $\varepsilon(t_1, t_2)$ είναι η μέση έκθεση στο χρονικό διάστημα από t_1 έως t_2 .

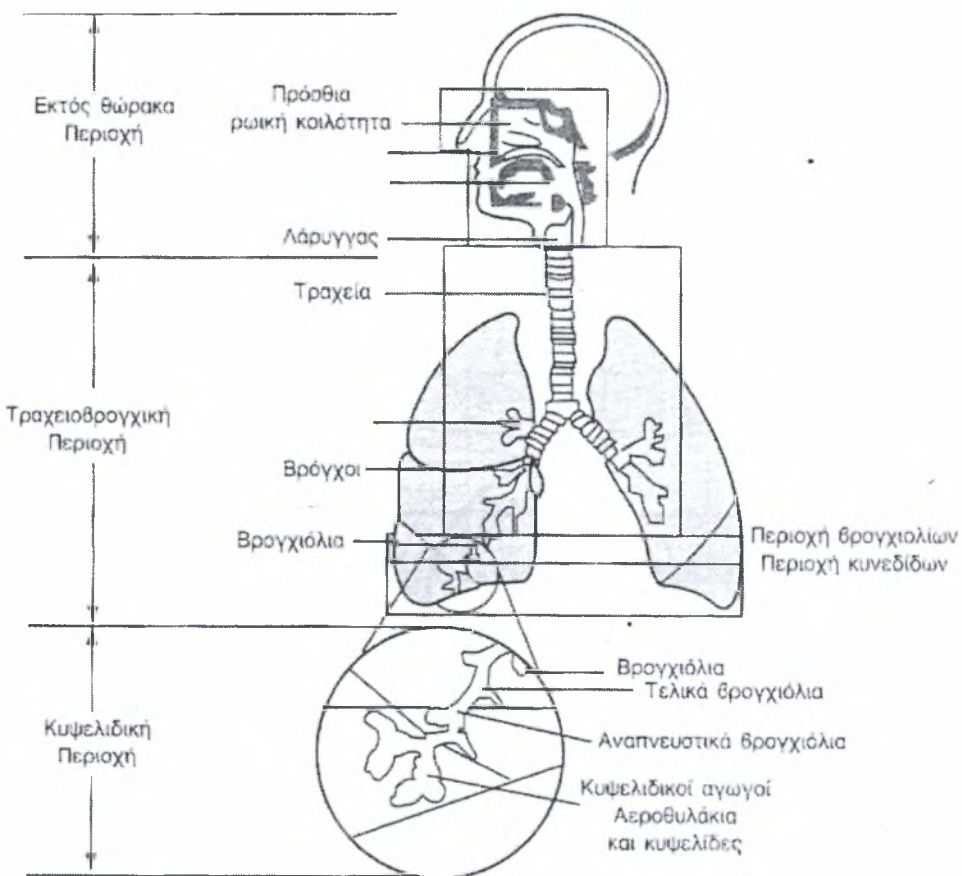
2.6.2 Δομή αναπνευστικού συστήματος

Το αναπνευστικό σύστημα μπορεί να διαιρεθεί σε τρεις περιοχές όπως παρουσιάζεται στο *Σχήμα 2.4*:

- Εξωθωρακική
- Τραχειοβρογχική
- Κυψελιδική

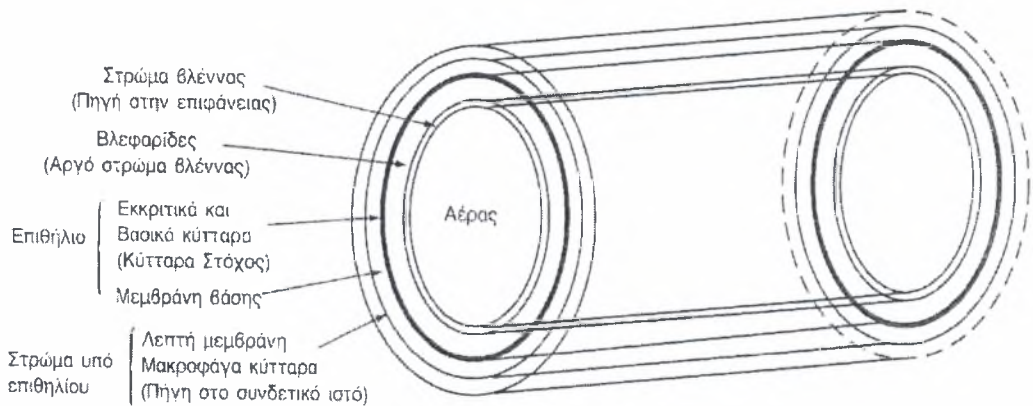
Η εξωθωρακική περιοχή αποτελείται από τους ανώτερους αεραγωγούς δηλαδή τις ρινικές και στοματικές κοιλότητες και περιλαμβάνει τις περιοχές διαμέσου των οποίων περνάει πρώτα ο εισπνεύσιμος αέρας. Από την εξωθωρακική περιοχή ο εισπνεύσιμος αέρας εισέρχεται στην τραχειοβρογχική περιοχή, αρχικά στην τραχεία. Από το επίπεδο της τραχείας, οι ανώτεροι αεραγωγοί διακλαδίζονται σε πολλαπλούς μικρότερους αγωγούς. Το τελικό βρογχιόλιο είναι το πιο απομακρυσμένο σημείο των περιφερικών αεραγωγών και οδηγεί στην περιοχή εισπνοής και εκπνοής, η οποία αποτελείται από τα αναπνευστικά βρογχιόλια, τους κυψελιδικούς αεραγωγούς, τους

κυψελιδικούς θύλακες και τις κυψελίδες που συνθέτουν την κυψελιδική περιοχή. Πρέπει να σημειωθεί ότι το αναπνευστικό σύστημα αποτελείται από διάφορους τύπους κυττάρων και ότι υπάρχουν ευδιάκριτες διαφορές στις επιφάνειες των τριών περιοχών από τις οποίες αποτελείται.



Σχήμα 2.4 - Ανατομία του αναπνευστικού συστήματος (Λαζαρίδης, 2005).

Σε αυτό το σημείο, θα μπορούσαν να παρατεθούν πολλά σχήματα για την πλήρη εικόνα του αναπνευστικού συστήματος. Αντί αυτών, παρουσιάζεται το Σχήμα 2.5, όπου φαίνεται ένα απλό γεωμετρικό μοντέλο των πηγών και των στόχων που σχετίζονται με την δόση στους επιθηλιακούς ιστούς της βρογχικής και εξωβρογχικής περιοχής. Η λεπτομερειακή ανάλυση του ανθρώπινου αναπνευστικού συστήματος είναι πέρα από τους σκοπούς αυτής της εργασίας, περισσότερες πληροφορίες μπορούν να βρεθούν σε εξειδικευμένες πηγές (Crystal et al., 1997).



Σχήμα 2.5 - Απλό γεωμετρικό μοντέλο των πηγών και των στόχων που σχετίζονται με την δόση στους επιθηλιακούς ιστούς της βρογχικής και εξωβρογχικής περιοχής (Λαζαρίδης, 2005).

2.6.3 Μηχανισμοί εναπόθεσης

Η σωματιδιακή ύλη ως αέριος ρύπος επηρεάζει κυρίως το αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου. Τα εισπνεόμενα (ή εισπνεύσιμα) σωματίδια κατακάθονται στην αναπνευστική οδό και τους πνεύμονες με πέντε διαφορετικούς μηχανισμούς εναπόθεσης :

- Πρόσκρουση λόγω αδράνειας
- Κατακάθιση λόγω βαρύτητας
- Διάχυση
- Ηλεκτροστατική εναπόθεση
- Ανάσχεση

Η πρόσκρουση λόγω αδράνειας αποτελεί σημαντικό μηχανισμό εναπόθεσης για σωματίδια με ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη από 2 μm . Εξαιτίας των ξαφνικών αλλαγών στην κατεύθυνση και την ταχύτητα του εισπνεόμενου αέρα, ορισμένα σωματίδια αποτυγχάνουν να ακολουθήσουν τη ροή, με αποτέλεσμα να έρχονται σε επαφή – πρόσκρουση – με την επιφάνεια των αεραγωγών. Οι αεραγωγοί της εξωθωρακικής και ανώτερης τραχειοβρογχικής περιοχής χαρακτηρίζονται από υψηλές ταχύτητες αέρα και απότομες αλλαγές της διεύθυνσής του. Επομένως,

αποτελούν τις περιοχές της κύριας εναπόθεσης με το μηχανισμό της πρόσκρουσης λόγω αδράνειας.

Όλα τα σωματίδια επηρεάζονται από τη βαρύτητα, αλλά μόνο στη σωματιδιακή ύλη με ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη από 1 μm αυτή η επίδραση μπορεί να οδηγήσει σε εναπόθεση. Ο μηχανισμός της ιζηματοπόθεσης λόγω βαρύτητας δρα στην εξωθωρακική και τραχειοβρογχική περιοχή και κυρίως στους μικρότερους αεραγωγούς.

Η ηλεκτροστατική εναπόθεση είναι ένας μηχανισμός που σχετίζεται με το ηλεκτρικό φορτίο των σωματιδίων. Τα σωματίδια συνήθως έχουν κάποιο ελάχιστο φορτίο εξαιτίας της τυχαίας σύγκρουσής τους με τα ιόντα του αέρα. Αυτό το ηλεκτρικό φορτίο ενισχύει την εναπόθεση συγκριτικά με τα αφόρτιστα σωματίδια. Βέβαια, ο μηχανισμός της ηλεκτροστατικής εναπόθεσης έχει μικρή σχετικά επίδραση στη διαδικασία σε σχέση με τους άλλους μηχανισμούς.

Στα σωματίδια με ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από 1 μm δρα κυρίως ο μηχανισμός εναπόθεσης λόγω διάχυσης, εξαιτίας της έντονης ανάμιξής τους με τα μόρια του εισπνεόμενου αέρα. Τέλος, η ανάσχεση οφείλεται στη φυσική επαφή των σωματιδίων με τις επιφάνειες των αεραγωγών και εξαρτάται από το μέγεθος της σωματιδιακής ύλης.

2.6.4 Επίδραση των σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία

Τα σωματίδια με μέγεθος 10 μm ή μεγαλύτερο, τείνουν να συγκρατηθούν στη μύτη, στην τραχεία και τις βρογχικές περιοχές του αναπνευστικού συστήματος. Στη συνέχεια μπορούν να απομακρυνθούν με το βήχα ή το φτάρνισμα. Τα μικρότερα σωματίδια που δεν συγκρατούνται και καταλήγουν στο τραχειοβρογχικό σύστημα μπορούν να κατακρατηθούν από τη βλέννα και να απομακρυνθούν με την κατάποση, την απόπτωση ή να απορροφηθούν μέσω του αίματος από τον ανθρώπινο οργανισμό. Εντούτοις, σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 10 μm , συχνά καταφέρνουν να διαπεράσουν τους καμπύλους και πολύπλοκους αγωγούς του ανώτερου αναπνευστικού συστήματος χωρίς να κατακρατηθούν από τη βλεννώδη επένδυσή τους και καταλήγουν στους πνεύμονες. Ανάλογα με το μέγεθός τους, ορισμένα σωματίδια τείνουν να ακολουθήσουν το ρεύμα του εκπνεόμενου αέρα και εξέρχονται από τον ανθρώπινο οργανισμό, ενώ άλλα παραμένουν στην πνευμονική περιοχή, όπου κατακρατούνται από τις μικροσκοπικές κυψελίδες των πνευμόνων.

Τα τελευταία χρόνια, η έκθεση στα λεπτά και εξαιρετικά λεπτά σωματίδια έχει προσδιοριστεί ως σημαντικός παράγοντας που έχει επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας – Π.Ο.Υ (World Health Organization, WHO) από το 1997 έχει αναθεωρήσει τα μέχρι τότε δεδομένα για τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία της σωματιδιακής ύλης. Η έκθεση της WHO κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι παρατηρούμενες επιπτώσεις συνδέονται κυρίως με τα λεπτά σωματίδια και όχι με τα χονδροειδή. Αυτή η έκθεση πρόσθεσε ότι οι μελλοντικοί κανονισμοί και διαδικασίες ελέγχου πρέπει να δώσουν έμφαση στις κατηγορίες των λεπτών και των εξαιρετικά λεπτών σωματιδίων. Τέλος, η έκθεση κατέληξε στο συμπέρασμα ότι υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ των επιπτώσεων στην υγεία και του επιπέδου έκθεσης καθημερινά (σε μέσο όρο) σε σωματιδιακή ύλη.

Αν και οι πνεύμονες είναι το σημαντικότερο ανθρώπινο όργανο που επηρεάζεται από την εισπνοή σωματιδιακής ύλης, σήμερα υπάρχουν πολλά τοξικολογικά και επιδημιολογικά στοιχεία που καταδεικνύουν ότι το καρδιαγγειακό σύστημα επηρεάζεται, επίσης, σε μεγάλο βαθμό άμεσα ή έμμεσα. Η κατανόηση των μηχανισμών που η σωματιδιακή ύλη προκαλεί προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία παραμένει σημαντικός στόχος. Αυτή τη στιγμή, δεν υπάρχουν αρκετές διαθέσιμες πληροφορίες για να εξηγήσουν τους μηχανισμούς επίδρασης. Εντούτοις, υπάρχουν κάποια τοξικολογικά στοιχεία που οδηγούν τους επιστήμονες να συνδέσουν τις επιπτώσεις στην υγεία με τον αριθμό των εισπνεόμενων σωματιδίων ή τη φύση των ουσιών που προσροφούνται στην επιφάνειά τους (τοξικές, δραστικές). Οι υποθετικοί μηχανισμοί απαιτούν σημαντική έρευνα, κυρίως σε κλινικό και τοξικολογικό επίπεδο, για να αποδειχθούν.

Οι σημαντικότερες επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό αναφέρονται παρακάτω και αφορούν τους πνεύμονες και το καρδιαγγειακό σύστημα άμεσα ή έμμεσα εξαιτίας των παθήσεων του αναπνευστικού. Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι ένας σημαντικός αριθμός ερευνών πραγματοποιείται για την επίδραση στην ανθρώπινη υγεία ουσιών που θεωρούνται τοξικές ή καρκινογενείς και είναι δυνατόν να προσροφηθούν στη σωματιδιακή ύλη, να εγκλωβιστούν στους πνεύμονες και επομένως να προκαλέσουν σημαντικότερα προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία.

Πνεύμονες:

- Προκαλεί τραυματισμό των πνευμόνων και δημιουργεί φλεγμονές.

- Προκαλεί αυξημένη ευαισθησία σε λοιμώξεις του αναπνευστικού.
- Επιδεινώνει το άσθμα.

Καρδιαγγειακό σύστημα – Έμμεσα:

- Ο τραυματισμός των πνευμόνων προκαλεί μειωμένη οξυγόνωση και επομένως αυξανόμενη λειτουργία της αναπνοής που έχει επιπτώσεις στην καρδιά.
- Οι φλεγμονές στους πνεύμονες αυξάνουν την παραγωγή κυτοκίνης που προκαλεί δυσμενή συστηματικά αιμοδυναμικά αποτελέσματα.
- Οι φλεγμονές στους πνεύμονες αυξάνουν την πηκτικότητα του αίματος αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα καρδιακών προσβολών.
- Η αλληλεπίδραση της σωματιδιακής ύλης με τους πνεύμονες επηρεάζει την αιμοποίηση.

Καρδιαγγειακό σύστημα – Άμεσα:

- Απορροφάται από το κυκλοφορικό σύστημα ή απελευθερώνει άλλες διαλυτές ουσίες στο αίμα.
- Επηρεάζει τον αυτόνομο έλεγχο της καρδιάς και του καρδιαγγειακού συστήματος.

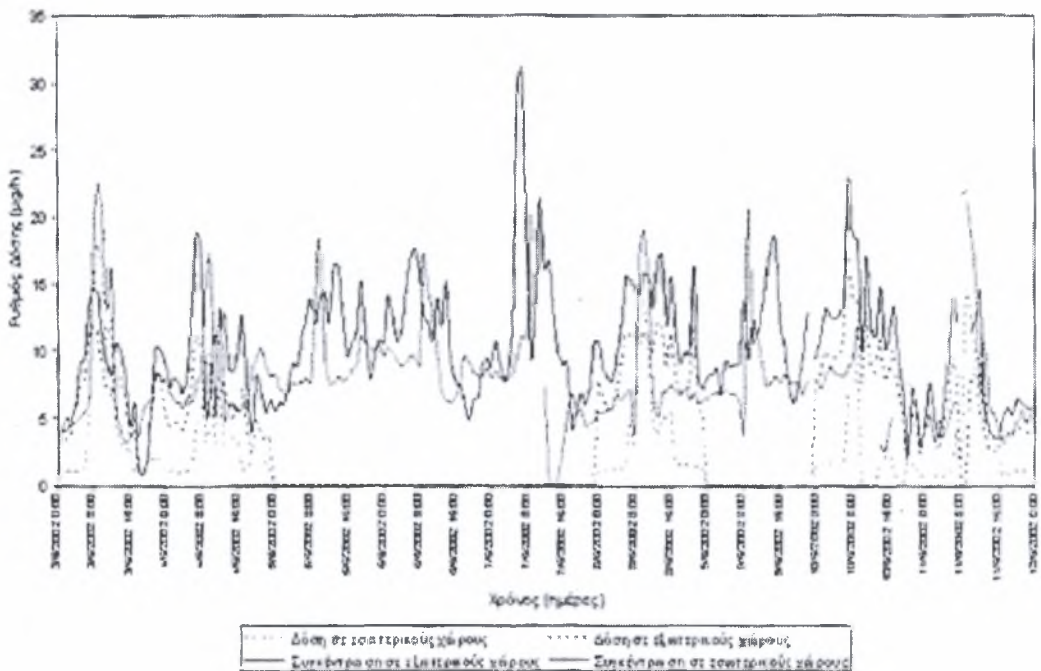
2.6.5 Όρια ποιότητας ατμοσφαιρικού αέρα

Τα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} σε αστικές περιοχές στην Ευρώπη έχουν χειμερινές μέσες τιμές μικρότερες των $20-30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Στην δυτική Ευρώπη, τα επίπεδα αυτά είναι υψηλότερα ($40-50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) μόνο με μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ αστικών και αγροτικών περιοχών.

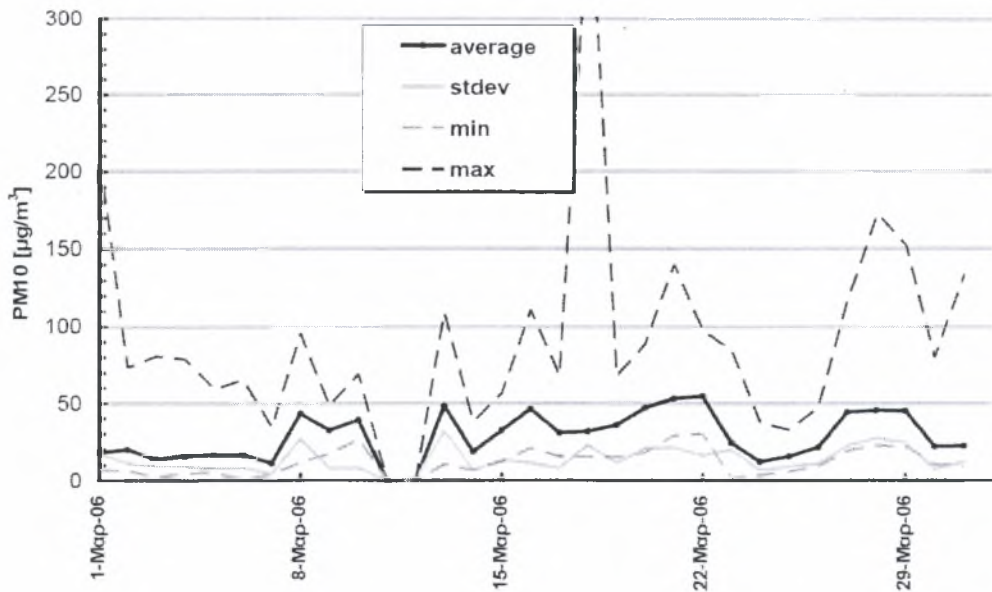
Οι περισσότερες μελέτες και εκτιμήσεις προσανατολίζονται στις συγκεντρώσεις του σωματιδιακού φορτίου της τάξης των PM_{10} . Για μικρότερα σωματίδια ($PM_{2.5}$) και θεικά σωματίδια είναι διαθέσιμα λίγα δεδομένα. Οι επιπτώσεις στην υγεία από την εισπνοή σωματιδιακού φορτίου PM_{10} είναι, σε γενικές γραμμές, ίδιες με τα προαναφερθέντα στο παραπάνω υποκεφάλαιο. Οπότε, σύμφωνα με πλήθος επιδημιολογικών μελετών βραχυχρόνιας έκθεσης σε αιωρούμενα σωματίδια γίνεται εμφανής η συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων και των αρνητικών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Τα διαθέσιμα στοιχεία μας καταδεικνύουν ότι μία τη ημερήσια συγκέντρωση άνω των $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10} είναι υπαίτια για επεισόδια θνησιμότητας, αναπνευστικά προβλήματα και καρδιαγγειακά επεισόδια. Συμπτώματα βρογχίτιδας σε παιδιά και μειωμένη

λειτουργία του πνεύμονα σε παιδιά και σε ενήλικες παρατηρήθηκαν κατά την έκθεση σε μέση ετήσια συγκέντρωση $PM_{2.5}$ κάτω των $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ή $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για PM_{10} .

Μια τυπική χρονοσειρά των συγκεντρώσεων των PM_{10} σωματιδίων σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.6. Οι μετρήσεις έχουν γίνει στο Όσλο της Νορβηγίας κατά το έτος 2002 (Λαζαρίδης, 2005). Επίσης στην επόμενη χρονοσειρά (Σχήμα 2.7) παρουσιάζεται η μηνιαία διακύμανση ημερησίων τιμών των αιωρούμενων σωματιδίων τον Μάρτιο του 2006 στον σταθμό ατμοσφαιρικής ρύπανσης του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στο Πεδίο Άρεως του Βόλου.



Σχήμα 2.6 - Συγκεντρώσεις PM_{10} σωματιδίων σε εσωτερικό χώρο και στον ατμοσφαιρικό αέρα τον Ιούνιο 2002 στο Όσλο, καθώς και ο αντίστοιχος ωριαίος ρυθμός δόσης όπως εκτιμήθηκε με το μοντέλο της δοσιμετρίας (Λαζαρίδης, 2005).



Σχήμα 2.7 - Μηνιαία διακύμανση ημερησίων τιμών των αιωρούμενων σωματιδίων τον Μάρτιο του 2006 στον σταθμό ατμοσφαιρικής ρύπανσης του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στο Πεδίο Άρεως του Βόλου (http://www.mie.uth.gr/n_chart10p.asp).

Το ελληνικό κράτος έχει υπογράψει και αποδεχθεί την κοινοτική οδηγία 99/30/EK που καθορίζει τις ελάχιστες οριακές τιμές για τη συγκέντρωση αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα. Στο Άρθρο 2 της κοινοτικής οδηγίας ορίζονται τα PM_{10} και $PM_{2.5}$ ως ξεχωριστές κατηγορίες ρύπων, ενώ στο Άρθρο 5 καθορίζεται ως ετήσια οριακή τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας τα $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ή $0,040 \text{mg}/\text{m}^3$. Σε δεύτερο στάδιο καθορίζεται η τιμή των $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ή $0,020 \text{mg}/\text{m}^3$, στόχος που πρέπει να επιτευχθεί μέχρι τον Ιανουάριο του 2010.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, η EPA έχει θεσπίσει οριακές τιμές για τη συγκέντρωση έξι συνολικά αέριων ρύπων, μεταξύ των οποίων η σωματιδιακή ύλη με αεροδυναμική διάμετρο $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) και $2,5 \mu\text{m}$ ($PM_{2.5}$), στον αέρα του περιβάλλοντος μέσω των Εθνικών Προδιαγραφών Ποιότητας Ατμοσφαιρικού Αέρα (National Ambient Air Quality Standards, NAAQS). Συγκεκριμένα, έχει καθοριστεί ως ετήσια οριακή τιμή τα $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ή $0,050 \text{mg}/\text{m}^3$ για τα σωματίδια PM_{10} και τα $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ή $0,015 \text{mg}/\text{m}^3$ για τα σωματίδια $PM_{2.5}$.

2.7 Ορισμός διαμέτρου σωματιδίου

Η διάμετρος ενός σφαιρικού σωματιδίου μπορεί να καθοριστεί με τη χρήση οπτικού ή ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, μέσω της σκέδασης του φωτός, τη θεωρία του Mie ή την αεροδυναμική του συμπεριφορά. Εντούτοις, η σωματιδιακή ύλη συνήθως δεν είναι σφαιρικού σχήματος. Επομένως, για την περιγραφή της πρέπει να οριστεί και χρησιμοποιηθεί μια ισοδύναμη διάμετρος. Έτσι, ισοδύναμη διάμετρος θεωρείται η διάμετρος μιας σφαίρας που έχει την ίδια φυσική συμπεριφορά με το θεωρούμενο σωματίδιο. Η ισοδύναμη διάμετρος συνήθως λαμβάνει τρεις μορφές :

- Οπτική διάμετρος.
- Διάμετρος Stokes.
- Αεροδυναμική διάμετρος.

Η διάχυση και η κατακάθιση λόγω βαρύτητας είναι σημαντικές φυσικές συμπεριφορές που καθορίζουν τις διαδικασίες μεταφοράς (στο περιβάλλον), συλλογής ή αφαίρεσης (σε βιομηχανικές διεργασίες) και εναπόθεσης των σωματιδίων στην αναπνευστική οδό. Έτσι, ανάλογα με την υπό ανάλυση μέθοδο, χρησιμοποιείται η κατάλληλη ισοδύναμη διάμετρος στον ορισμό των διαστάσεων και των άλλων σχετικών χαρακτηριστικών της σωματιδιακής ύλης. Για παράδειγμα, η διάχυση είναι σημαντικότερη για τα μικρότερα σωματίδια και επομένως χρησιμοποιείται πιο συχνά η διάμετρος Stokes, ενώ στα μεγαλύτερα σωματίδια επιδρά περισσότερο η βαρύτητα και επομένως χρησιμοποιείται συχνά η αεροδυναμική διάμετρος.

Οπτική διάμετρος είναι η διάμετρος ενός σφαιρικού σωματιδίου με τον ίδιο δείκτη διάθλασης με το θεωρούμενο σωματίδιο.

Η διάμετρος Stokes D_p περιγράφει το μέγεθος των σωματιδίων με βάση την αεροδυναμική οπισθέλκουσα. Συγκεκριμένα, η διάμετρος Stokes ορίζεται ως η διάμετρος ενός σφαιρικού σωματιδίου το οποίο έχει την ίδια πυκνότητα και την ίδια αεροδυναμική οπισθέλκουσα με το θεωρούμενο σωματίδιο, όταν η ταχύτητά του διαφέρει από αυτή του περιβάλλοντος ρευστού. Για ένα ομαλό, σφαιρικού σχήματος σωματίδιο, το D_p είναι ακριβώς ίσο με τη φυσική διάμετρο του σωματιδίου. Η διάμετρος Stokes είναι η κατάλληλη παράμετρος για την περιγραφή σωματιδίων των οποίων η συμπεριφορά ορίζεται από τα φαινόμενα διάχυσης. Επιπλέον, είναι ανεξάρτητη από την πυκνότητα των σωματιδίων και χρησιμοποιείται στις κατανομές μεγέθους, όταν αυτές πραγματοποιούνται με βάση την σκέδαση του φωτός και την ηλεκτρική κινητικότητα.

Η αεροδυναμική διάμετρος D_a αντιστοιχεί στη διάμετρο ενός σφαιρικού σωματιδίου με πυκνότητα 1 g/cm^3 το οποίο κινείται σε σχέση με τον ατμοσφαιρικό αέρα στο πεδίο βαρύτητας με την ίδια ταχύτητα με το θεωρούμενο σωματίδιο. Συνήθως, η κατηγοριοποίηση των σωματιδίων με βάση το μέγεθος γίνεται συγκρίνοντας την αεροδυναμική διάμετρο. Έτσι, ο καθορισμός των $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} και της εισπνεύσιμης σωματιδιακής ύλης αναφέρεται στην αεροδυναμική διάμετρο. Για σωματίδια μεγαλύτερα από $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ συνήθως χρησιμοποιείται η αεροδυναμική διάμετρος, ενώ για μικρότερα η διάμετρος Stokes. Η αεροδυναμική διάμετρος εξαρτάται από την πυκνότητα των σωματιδίων. Έτσι, σωματίδια με το ίδιο φυσικό μέγεθος και μορφή, αλλά διαφορετική πυκνότητα, θα έχουν την ίδια διάμετρο Stokes, αλλά διαφορετική αεροδυναμική διάμετρο.

Η αεροδυναμική διάμετρος D_a συνδέεται με την διάμετρο Stokes D_p :

$$D_a = D_p \left(\frac{\rho C_p}{C_a} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα των σωματιδίων και C_p , C_a είναι οι συντελεστές διόρθωσης Cunningham που σχετίζονται με τις διαμέτρους D_p και D_a αντίστοιχα. Ο συντελεστής διόρθωσης είναι μια συνάρτηση του λόγου της διαμέτρου των σωματιδίων με την μέση ελεύθερη διαδρομή του περιβάλλοντος αερίου (για τον αέρα σε ατμοσφαιρική πίεση και 20°C είναι $0,066 \text{ }\mu\text{m}$). Ουσιαστικά, ο συντελεστής Cunningham αποτελεί έναν εμπειρικό συντελεστή που λαμβάνει υπόψη του τη μείωση της οπισθέλκουσας που ασκείται στα σωματίδια λόγω της ολίσθησης των μορίων του περιβάλλοντος αερίου στην επιφάνεια των σωματιδίων. Για τα μεγάλα σωματίδια ($D_p > 5 \text{ }\mu\text{m}$) είναι $C = 1$, ενώ για τα μικρότερα $C > 1$.

Για τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από τη μέση ελεύθερη διαδρομή λ , δηλαδή $D_p > \lambda$, η αεροδυναμική διάμετρος που δίνεται από την παραπάνω εξίσωση προσεγγίζεται από :

$$D_a = D_p \rho^{1/2} \quad (2.4)$$

Η παραπάνω σχέση δηλώνει ότι η αεροδυναμική διάμετρος είναι ευθέως ανάλογη προς την τετραγωνική ρίζα της πυκνότητας των σωματιδίων. Για τα σωματίδια με διάμετρο πολύ μικρότερη από τη μέση ελεύθερη διαδρομή λ , δηλαδή $D_p \ll \lambda$, ο συντελεστής ολίσθησης πρέπει να ληφθεί υπόψη. Σε αυτήν την

περίπτωση, η αεροδυναμική διάμετρος είναι ευθέως ανάλογη προς την πυκνότητα των σωματιδίων :

$$D_a = D_p \rho \quad (2.5)$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι η αεροδυναμική διάμετρος έχει διαστάσεις (μήκος) \cdot [(μάζα)/(μήκος) 3] $^{1/2}$. Αν και είναι παράδοξη η συγκεκριμένη παραδοχή, εντούτοις χρησιμοποιείται συχνά (Noel de Nevers, 1995). Οι λεπτομερείς ορισμοί των διαφόρων μεγεθών και των σχέσεών τους δίνονται σε εξειδικευμένα εγχειρίδια σωματιδιακής ύλης όπως των Friedlander (2000), Reist (1984, 1993), Seinfeld και Pandis (1998), Hinds (1999), Vincent (1989, 1995), Willeke και Baron (1993, 2002), Fuchs (1964, 1989).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΥΛΗΣ

3.1 Δειγματοληψία από την ατμόσφαιρα

Η δειγματοληψία από την ατμόσφαιρα περιλαμβάνει τη συλλογή ατμοσφαιρικού αέρα ή την απομόνωση και συγκράτηση επιλεγμένων ατμοσφαιρικών ρύπων. Ο σκοπός μιας τέτοιας δειγματοληψίας μπορεί να είναι:

- i. Παρακολούθηση (monitoring) της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και προσδιορισμός της ποιότητας της ατμόσφαιρας, ιδιαίτερα των κατοικημένων περιοχών.
- ii. Προσδιορισμός της επίδρασης διαφόρων πηγών εκπομπής στην ποιότητα της ατμόσφαιρας μίας περιοχής: διάκριση φυσικών και ανθρωπογενών πηγών, ταυτοποίηση και ποσοστοποίηση των πηγών εκπομπής.
- iii. Μελέτη των μηχανισμών αντίδρασης, σχηματισμού και διασποράς των ρύπων στην ατμόσφαιρα.
- iv. Συλλογή στοιχείων για χρήση στην επιλογή των κατάλληλων μέτρων για τον περιορισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης μιας περιοχής.

Ο σκοπός της δειγματοληψίας αποτελεί την βάση για τον σχεδιασμό της, δηλαδή την επιλογή θέσης, της διάρκειας και της συχνότητας της.

Βασικός στόχος κάθε δειγματοληψίας είναι η συλλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος. Κανένα αναλυτικό αποτέλεσμα, ανεξάρτητα από την ακρίβεια και την ευαισθησία της μεθόδου που εφαρμόζεται, δεν μπορεί να είναι χρήσιμο αν το δείγμα που υπόκειται σε ανάλυση δεν είναι αντιπροσωπευτικό. Στον έλεγχο της ρύπανσης της ατμόσφαιρας, ο στόχος αυτός δεν είναι πάντα εφικτός. Κι αυτό, επειδή η αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος είναι συνάρτηση τόσο της μορφής των συλλεγόμενων ρύπων, όσο και της επίδρασης διαφόρων παραγόντων που μπορούν να αλλοιώσουν τη σύσταση του.

Γενικά, η σύσταση του ατμοσφαιρικού αέρα σ' ένα συγκεκριμένο σημείο εξαρτάται από τις υπάρχουσες πηγές εκπομπής ρύπων, τη συγκέντρωση και το χρόνο

παραμονής των ρύπων στην ατμόσφαιρα, τη διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου, την παρουσία εμποδίων (π.χ. κτίρια, δένδρα), τα οποία δημιουργούν τυρβώδη ροή του αέρα κ.ά. Στην συνέχεια εξετάζονται οι κυριότεροι παράγοντες που επιδρούν στη δειγματοληψία από την ατμόσφαιρα.

3.1.1 Μετεωρολογικοί παράγοντες

Τα ατμοσφαιρικά φαινόμενα παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα, καθώς οι επιδράσεις από τις ετήσιες ή τις εποχιακές διακυμάνσεις των μετεωρολογικών συνθηκών υπερκαλύπτουν τις επιδράσεις από τις αντίστοιχες διακυμάνσεις των εκπομπών.

Οι μετεωρολογικοί παράμετροι που έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στη σύσταση του μετεωρολογικού αέρα είναι η άπνοια και η θερμοκρασιακή αναστροφή, η διεύθυνση και η ταχύτητα του ανέμου και η βροχή. Σε μικρότερο βαθμό επιδρούν η θερμοκρασία, η υγρασία και η ηλιακή ακτινοβολία.

Η καταγραφή των μετεωρολογικών συνθηκών που επικρατούν στη διάρκεια της δειγματοληψίας είναι απαραίτητη για την σωστή εκτίμηση των αποτελεσμάτων. Σήμερα, οι σύγχρονοι σταθμοί μέτρησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι εξοπλισμένοι με αυτόματα όργανα μέτρησης των βασικότερων μετεωρολογικών παραμέτρων.

3.1.2 Τοπογραφικοί παράγοντες

Οι τοπογραφικοί παράγοντες, σε συνδυασμό με το σκοπό της δειγματοληψίας και την παρουσία τοπικών πηγών εκπομπής, αποτελούν τα βασικά κριτήρια για την επιλογή της κατάλληλης θέσης της δειγματοληψίας. Σε κάθε περίπτωση, προκειμένου να επιτευχθεί ο σκοπός της δειγματοληψίας, πρέπει να πληρείται μια βασική προϋπόθεση: η συσκευή δειγματοληψίας να θεωρείται ως ο φυσικός αποδέκτης ρύπων. Παρόλο που δεν έχουν καθοριστεί πρότυπες διαδικασίες για την επιλογή της θέσης δειγματοληψίας, υπάρχουν ορισμένοι γενικοί κανόνες όπως:

- i. Η δειγματοληψία από την ατμόσφαιρα πρέπει να γίνεται σε ύψος τουλάχιστον 2 μέτρων από το έδαφος. Το μέγιστο ύψος καθορίζεται από το σκοπό της δειγματοληψίας (π.χ. μελέτη της κατακόρυφης κατανομής ρύπων), αλλά θα πρέπει να διατηρείται σταθερό, προκειμένου για δίκτυο σταθμών δειγματοληψίας.

- ii. Η θέση της δειγματοληψίας δεν πρέπει να βρίσκεται κοντά σε μεγάλες κατασκευές π.χ. ψηλά κτίρια. Γενικά, η κορυφή των γύρω κατασκευών δεν πρέπει να σχηματίζει γωνία μεγαλύτερη των 30° με το σημείο αναρρόφησης του δείγματος.
- iii. Το σημείο αναρρόφησης δεν πρέπει να είναι εκτεθειμένο σε τοπικές πηγές εκπομπής (π.χ. καμινάδες).
- iv. Η θέση της δειγματοληψίας πρέπει να είναι προστατευμένη από τις καιρικές συνθήκες και από ενδεχόμενες φθορές και να διαθέτει απρόσκοπτη παροχή ηλεκτρικού ρεύματος.

3.1.3 Διάρκεια–συχνότητα δειγματοληψίας

Η διάρκεια και η συχνότητα μίας δειγματοληψίας, δηλαδή πόσο χρόνο διαρκεί και πόσο συχνά επαναλαμβάνεται, καθορίζεται κυρίως με βάση το σκοπό της μελέτης που διεξάγεται, τη φύση των ρύπων που εξετάζονται, τις πηγές εκπομπής τους και τη συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα.

Σε ό,τι αφορά στη διάρκεια της δειγματοληψίας, αυτή μπορεί να κυμαίνεται από μερικά λεπτά μέχρι και 48 ώρες, ανάλογα με την συγκέντρωση των ρύπων στην ατμόσφαιρα και τη χημική τους σταθερότητα. Η ποικιλία αυτή οφείλεται κατά ένα μέρος στη φύση των επιδράσεων που εμφανίζει κάποιος ρύπος στον αποδέκτη του. Για παράδειγμα, οι βλαβερές επιδράσεις του διοξειδίου του αζώτου στους οργανισμούς εκδηλώνονται μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα από την έκθεσή τους, γι' αυτό απαιτείται δειγματοληψία μικρής διάρκειας και μεγάλης συχνότητας. Αντίθετα, η μέση ετήσια συγκέντρωση μόλυβδου στην ατμόσφαιρα παρέχει χρήσιμες πληροφορίες, καθώς οι επιδράσεις του μόλυβδου στους ζώντες οργανισμούς είναι συσσωρευτικές και μακροπρόθεσμες.

Ο καθορισμός της συχνότητας και της διάρκειας μιας δειγματοληψίας πρέπει να γίνεται προσεκτικά, ώστε να παρακολουθούνται όσο το δυνατόν πιστότερα οι πραγματικές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των ατμοσφαιρικών ρύπων. Οι διακυμάνσεις αυτές μπορεί να είναι ωριαίες (εκπομπές από την κυκλοφορία), ημερήσιες (βιομηχανικές εκπομπές) ή εποχιακές (οικιακή θέρμανση).

Προκειμένου να γίνει σύγκριση με τα πρότυπα ποιότητας της ατμόσφαιρας (όρια), η διάρκεια και η συχνότητα της δειγματοληψίας επιβάλλεται από κανονιστικές διατάξεις (οδηγίες). Σύμφωνα με τις διατάξεις αυτές η διάρκεια της δειγματοληψίας

είναι συνήθως ωριαία ή 24ωρη, ενώ η συχνότητα της πρέπει να εξασφαλίζει υψηλό ποσοστό κάλυψης (συνήθως 90%) ενός ημερολογιακού έτους.

Για την εκτίμηση του βαθμού ανταπόκρισης ενός προγράμματος δειγματοληψιών στις πραγματικές διακυμάνσεις των ατμοσφαιρικών ρύπων, έχουν αναπτυχθεί ειδικές μέθοδοι, όπως η μέθοδος (μοντέλο) Saltzman. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, αν οι πραγματικές περιοδικές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης ενός ρύπου διαρκούν λιγότερο από την περίοδο της δειγματοληψίας, τότε αυτές σχεδόν εξαλείφονται. Αντίθετα, αν ο περιοδικός κύκλος των διακυμάνσεων είναι περίπου 5,5 φορές μεγαλύτερος από την περίοδο της δειγματοληψίας, τότε παρατηρείται το 90% της πραγματικής διακύμανσης της συγκέντρωσης.

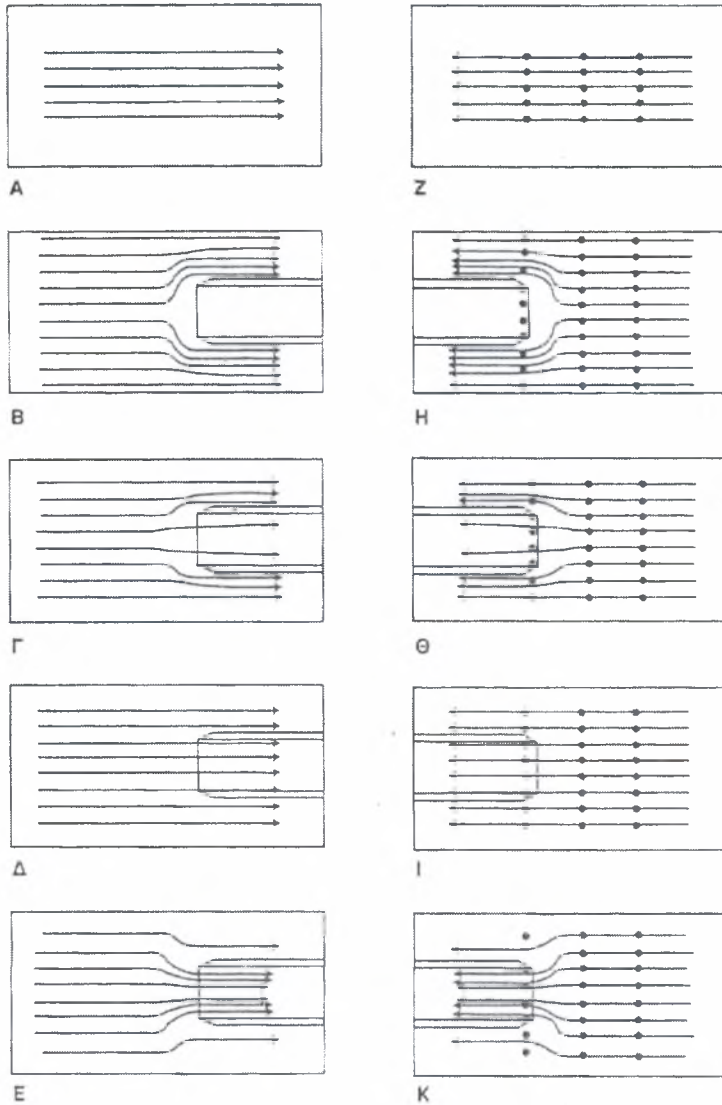
3.1.4 Φυσική κατάσταση των ρύπων της ατμόσφαιρας

Η φυσική κατάσταση στην οποία βρίσκονται οι ρύποι της ατμόσφαιρας καθορίζει και την μέθοδο δειγματοληψίας. Για την περίπτωση των σωματιδιακών ρύπων (πρόκειται για αερολύματα) ακολουθείται εντελώς διαφορετική μέθοδος δειγματοληψίας από την δειγματοληψία αερίων και αυτό επειδή υπάρχουν διακριτά σωματίδια μάζας και ως εκ τούτου υπόκεινται στην επίδραση δυνάμεων αδράνειας ή ηλεκτρικών δυνάμεων. Γι' αυτό και η συλλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος αερολύματος απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή.

Έστω αέρια μάζα, η οποία κινείται ομοιόμορφα κατά την οριζόντια διεύθυνση. Η μάζα αυτή παριστάνεται με τις ρευστοδυναμικές γραμμές του *Σχήματος 3.1α*. Αν στην αέρια μάζα εισαχθεί το άκρο της συσκευής δειγματοληψίας χωρίς να αναρροφάται δείγμα, τότε οι ρευστοδυναμικές γραμμές παρακάμπτουν το εμπόδιο, όπως στο *Σχήμα 3.1β*. Αν αρχίσει η αναρρόφηση του δείγματος (με την βοήθεια μιας αντλίας κενού), τότε ένα μέρος της αέριας μάζας θα εισέλθει στο σωλήνα δειγματοληψίας (*Σχήμα 3.1γ*)

Με την αύξηση της ταχύτητας αναρρόφησης μπορεί να επιτευχθεί εξίσωση της γραμμικής ταχύτητας εισόδου του δείγματος στη συσκευή και της γραμμικής ταχύτητας κίνησης της αέριας κίνησης της αέριας μάζας. Στην περίπτωση αυτή έχουμε ισοκίνητική δειγματοληψία. (*Σχήμα 3.1δ*). Επιπλέον αύξηση της ταχύτητας αναρρόφησης, θα έχει πάλι ως αποτέλεσμα τη διατάραξη των ρευστοδυναμικών γραμμών, όπως φαίνεται στο *Σχήμα 3.1ε*. Οι διάφορες συνθήκες δειγματοληψίας που διαταράσσουν τη μορφή των αεροδυναμικών γραμμών δεν παρεμποδίζουν τη

συλλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος όταν συλλέγονται μόνον αέρια συστατικά με την προϋπόθεση, φυσικά, ότι αυτά είναι πλήρως αναμιγμένα με την αέρια μάζα.



Σχήμα 3.1 - Τρόποι δειγματοληψίας αερίων και σωματιδίων από την ατμόσφαιρα (Κουϊμζής κ.α., 2004).

Αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση δειγματοληψίας αερολύματος από την ατμόσφαιρα. Κι αυτό, επειδή τα αερολύματα, ως διακριτά σωματίδια έχουν αδράνεια που η διεύθυνση της συμπίπτει με την διεύθυνση της ταχύτητάς τους. Έτσι, τα σωματίδια που ταξιδεύουν μέσα στην ομοιόμορφη αέρια μάζα (Σχήμα 3.1ζ) έχουν αδράνεια παράλληλη με τις ρευστοδυναμικές γραμμές. Αν, όπως στην περίπτωση

3.1η και 3.1θ, οι γραμμές εξαναγκαστούν να αλλάξουν πορεία, οι δυνάμεις συνοχής των μορίων της αέριας μάζας δεν θα είναι ικανές να παρασύρουν και τα σωματίδια σ' αυτή την αλλαγή. Τα σωματίδια, εξαιτίας της αδράνειας, θα συνεχίσουν την κίνηση τους μέσα στο σωλήνα δειγματοληψίας. Το αποτέλεσμα θα είναι η συλλογή μεγαλύτερης ποσότητας σωματιδίων ανά μονάδα όγκου αερίου δείγματος, δηλαδή συλλογή μη αντιπροσωπευτικού δείγματος. Μόνον όταν η ταχύτητα εισόδου της αέριας μάζας μέσα στο σωλήνα δειγματοληψίας γίνει ίση με την με την ταχύτητα κίνησης έξω απ' αυτόν (ισοκινητική δειγματοληψία Σχήμα 3.1η), συλλέγουμε τη σωστή αναλογία σωματιδίων ανά μονάδα όγκου δείγματος. Τότε, το δείγμα θα είναι αντιπροσωπευτικό. Αν η ταχύτητα αναρρόφησης αυξηθεί πέρα από τις ισοκινητικές συνθήκες (Σχήμα 3.1κ), η αδράνεια των σωματιδίων θα έχει ως αποτέλεσμα μη αντιπροσωπευτική δειγματοληψία, εφόσον θα συλλέγεται μικρότερη ποσότητα σωματιδίων ανά μονάδα όγκου αερίου δείγματος.

Από το παραπάνω παράδειγμα φαίνεται καθαρά πως η απαραίτητη προϋπόθεση για την συλλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος αιωρούμενων σωματιδίων είναι η ισοκινητική δειγματοληψία, κάτι που δεν απαραίτητο στην περίπτωση των αερίων ρύπων.

Η αδράνεια των σωματιδίων μπορεί, επίσης, να προκαλέσει σφάλματα δειγματοληψίας, αν ο σωλήνα αναρρόφησης του δείγματος δεν είναι κατάλληλα ευθυγραμμισμένος με τη διεύθυνση κίνησης της αέριας μάζας (Σχήμα 3.2).

Σε συνθήκες μη ισοκινητικής δειγματοληψίας, το μέγεθος και η πυκνότητα των σωματιδίων καθώς και η επίδραση του ανέμου μπορούν να προκαλέσουν σφάλμα στην ποσοτική συλλογή τους από την ατμόσφαιρα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3, η συλλογή αερολύματος από την ατμόσφαιρα ελαττώνεται όσο αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων και η ταχύτητα του ανέμου.

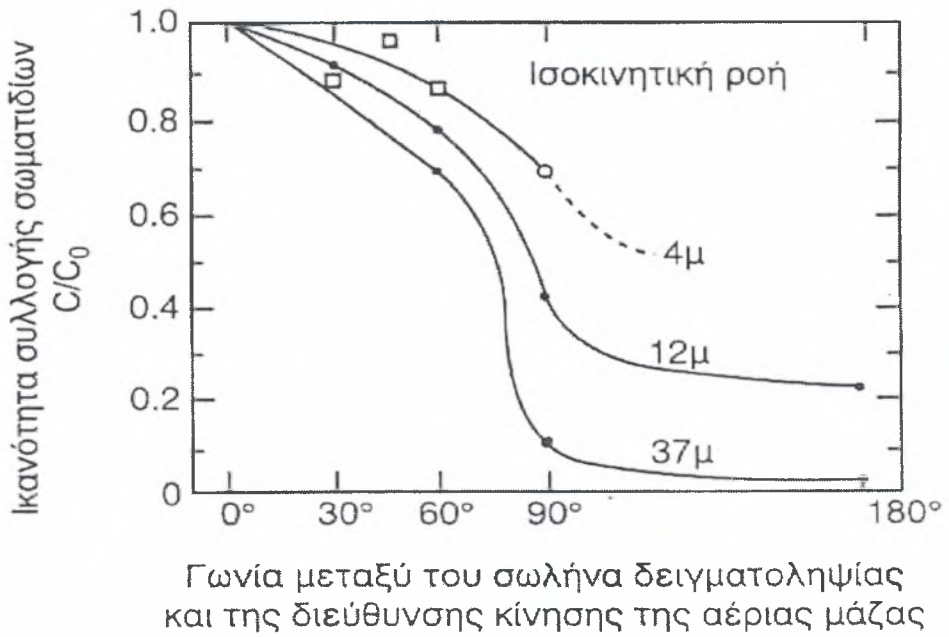
Η επίδραση της βαρύτητας των σωματιδίων περιγράφεται από την σχέση :

$$C_s = \left(1 + \frac{U_s}{U_c}\right) C_a \quad (3.1)$$

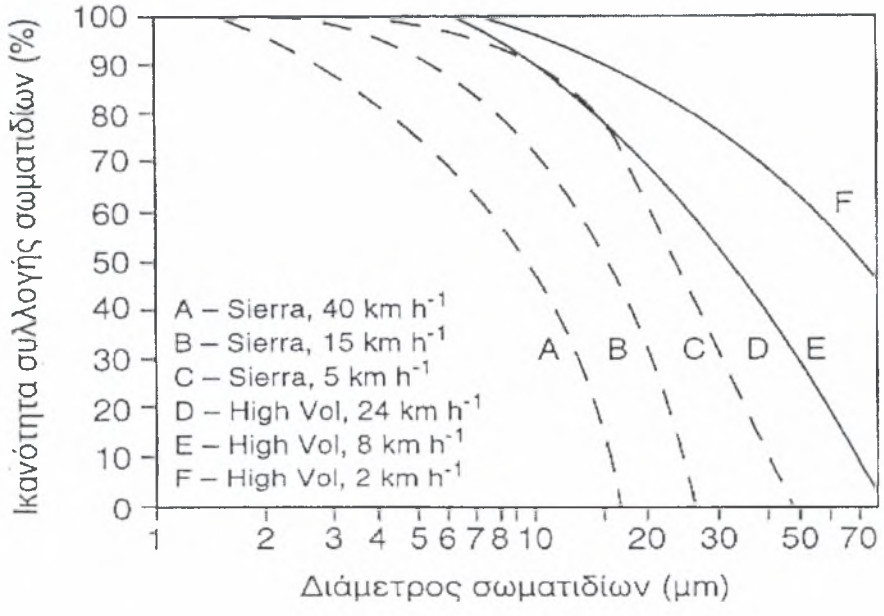
όταν η επιφάνεια συλλογής είναι στραμμένη προς τα επάνω και από τη σχέση

$$C_s = \left(1 - \frac{U_s}{U_c}\right) C_a \quad (3.2)$$

όταν η επιφάνεια συλλογής είναι στραμμένη προς τα κάτω,



Σχήμα 3.2 - Επίδραση της ευθυγράμμισης του σωλήνα δειγματοληψίας με την διεύθυνση κίνησης της αέριας μάζας.



Σχήμα 3.3 - Επίδραση της ταχύτητας του ανέμου στη δειγματοληψία σωματιδίων από την ατμόσφαιρα (δειγματολήπτες Sierra και Standard Hi-Vol).

όπου: C_s = η συγκέντρωση σωματιδίων στο δείγμα

U_s = η ταχύτητα κατακάθισης των σωματιδίων

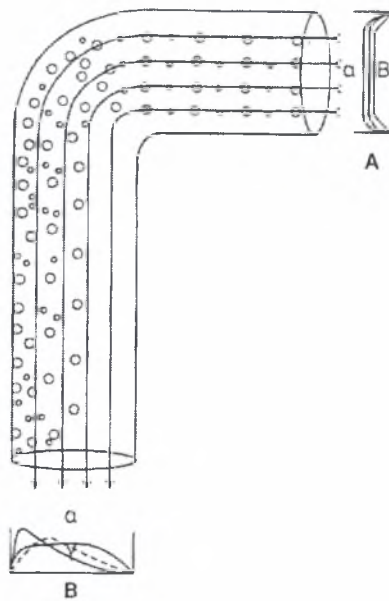
U_c = η ταχύτητα δειγματοληψίας

C_a = η συγκέντρωση των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

3.1.5 Συσκευές δειγματοληψίας και αλλοίωση δείγματος

Οι συσκευές δειγματοληψίας μπορούν να προκαλέσουν αλλοίωση της σύστασης του συλλεγόμενου ατμοσφαιρικού δείγματος. Αυτό μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, όπως:

- Χρησιμοποίηση ακατάλληλων υλικών για την κατασκευή τους. Τα μέρη των συσκευών δειγματοληψίας που έρχονται σε επαφή με το δείγμα πρέπει να είναι κατασκευασμένα από ειδικά υλικά, η επιλογή των οποίων εξαρτάται από την φύση του συλλεγόμενου ρύπου. Κριτήρια επιλογής των υλικών είναι οι προσροφητικές τους ιδιότητες και οι επιφανειακές προσμίξεις.
- Συμπύκνωση ατμοσφαιρικής υγρασίας μέσα στη συσκευή δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα για τα αερολύματα, που μπορεί να είναι υγροσκοπικά, μπορούν να προσροφούν υδρατμούς.
- Διαρροές αερίων συστατικών ή κατακάθιση αιωρούμενων σωματιδίων στα τοιχώματα των σωλήνων αναρρόφησης, ιδιαίτερα σε σημεία όπου υπάρχουν γωνίες. Στο *Σχήμα 3.4* φαίνεται πως μεταβάλλεται η κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων σ' ένα δείγμα, εξαιτίας της καμπής που σχηματίζει ο σωλήνας δειγματοληψίας.
- Επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας. Η έκθεση της συσκευής δειγματοληψίας στην ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει την έναρξη φωτοχημικών αντιδράσεων.
- Επανασυλλογή, δηλαδή αναρρόφηση δείγματος που ήδη έχει περάσει από το σύστημα δειγματοληψίας. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με την χρησιμοποίηση μεγάλου μήκους αγωγών εξόδου, οι οποίοι εκβάλουν μακριά από το σημείο αναρρόφησης του δείγματος.



Σχήμα 3.4 - Μεταβολή της κατανομής των σωματιδίων από δείγμα εξαιτίας της καμψής του σωλήνα δειγματοληψίας.

3.2 Δειγματοληψία από πηγές εκπομπής

Η δειγματοληψία από πηγές εκπομπής περιλαμβάνει τη συλλογή ατμοσφαιρικών ρύπων πριν από την εκπομπή και την αραίωση τους στην ατμόσφαιρα. Οι πηγές εκπομπής συνήθως χωρίζονται σε σταθερές (καμινάδες εργοστασίων, καπνοδόχοι κατοικιών) και κινητές (εξατμίσεις βενζινοκίνητων-πετρελαιοκίνητων οχημάτων και αεροσκαφών).

Οι κυριότεροι λόγοι για τους οποίους γίνεται η δειγματοληψία σε πηγές εκπομπής είναι:

- i. Ο προσδιορισμός του ρυπαντικού φορτίου που εκπέμπεται από μια ορισμένη πηγή και έλεγχος και τήρηση των ορίων εκπομπής.
- ii. Η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των συστημάτων αντιρρύπανσης.
- iii. Η συλλογή στοιχείων για χρήση στη λήψη μέτρων για την διασφάλιση της ποιότητας της ατμόσφαιρας.

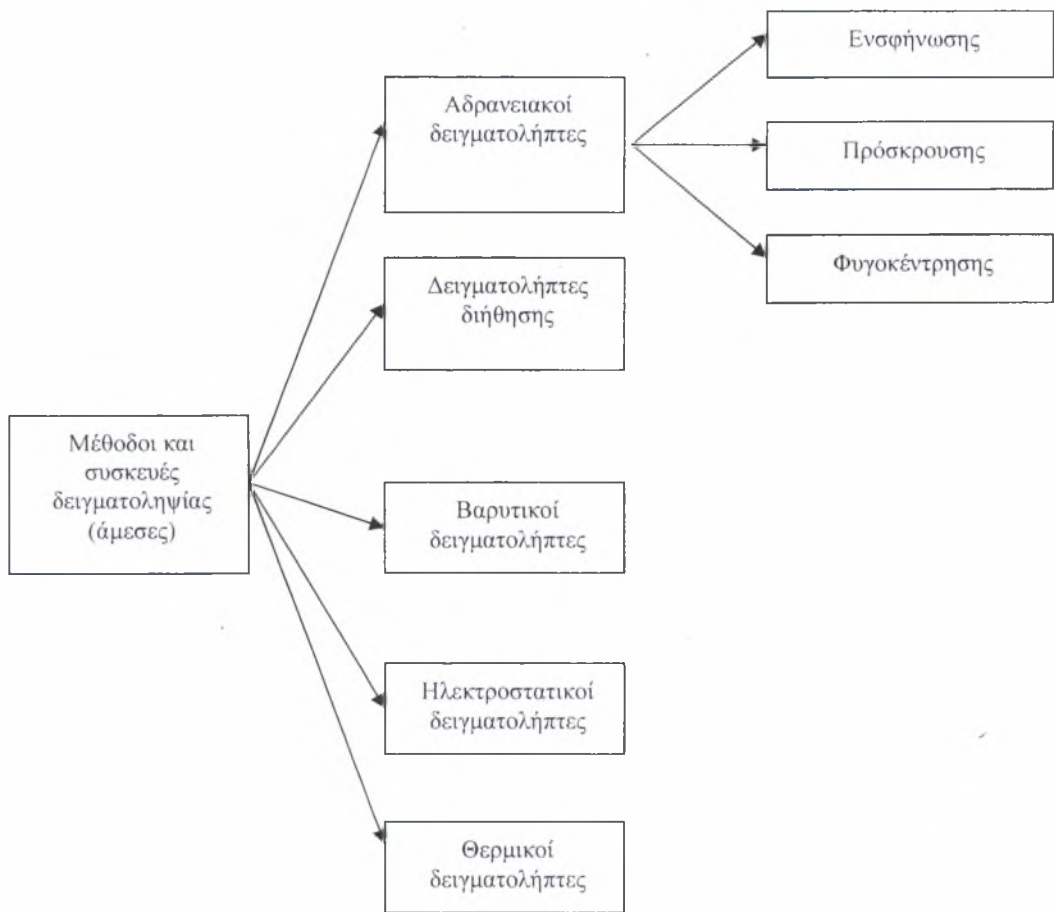
3.3 Μέθοδοι και συσκευές δειγματοληψίας

Οι δειγματοληπτικές μέθοδοι ταξινομούνται, αρχικά, σε *άμεσες* και *έμμεσες*. Οι άμεσες (ή χειρωνακτικές) μέθοδοι μπορούν να διακριθούν, με κριτήριο τον βασικό μηχανισμό επίδρασης και λειτουργίας της δειγματοληπτικής συσκευής, στις εξής:

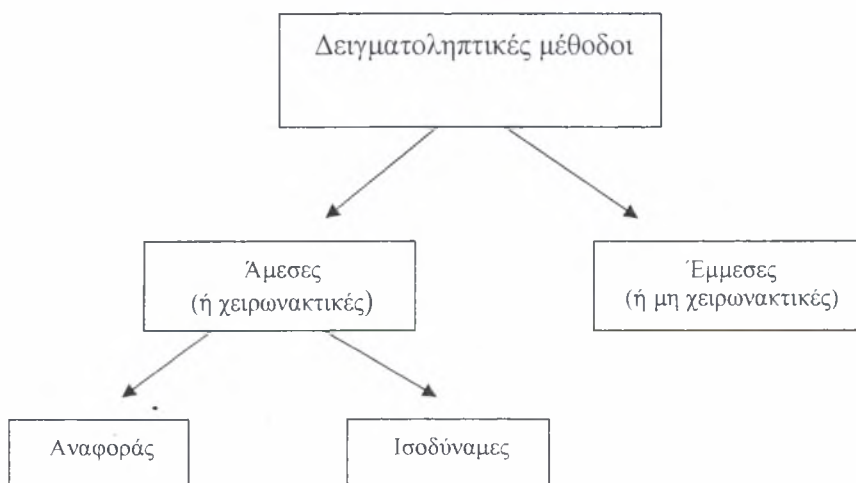
- Αδρανειακές δειγματοληπτικές συσκευές
- Φυγοκεντρικές συσκευές διαχωρισμού
- Δειγματοληπτικές συσκευές διήθησης
- Βαρυτικοί δειγματολήπτες
- Ηλεκτροστατικοί δειγματολήπτες
- Θερμικοί δειγματολήπτες

Όσον αφορά τις φυγοκεντρικές συσκευές διαχωρισμού, θα μπορούσαν να ενσωματωθούν στις αδρανειακές συσκευές, λόγω ότι αποτελούν παραλλαγή των αδρανειακών συσκευών και στηρίζονται σε παρόμοια αρχή λειτουργίας. Εντούτοις, θα εξεταστούν ως ξεχωριστή κατηγορία, εξαιτίας της σημαντικότητας τους. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.5) παρουσιάζονται οι τρόποι δειγματοληψίας.

Σε αυτό το σημείο, κρίνεται σκόπιμο να υπενθυμιστεί στον αναγνώστη, ότι οι μέθοδοι δειγματοληψίας μπορούν να διαιρεθούν σε άμεσες και έμμεσες. Οι άμεσες μέθοδοι λέγονται και χειρωνακτικές και ουσιαστικά αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της εργασίας. Οι άμεσες μετρήσεις επιτυγχάνονται όταν, σε ένα προ-ζυγισμένο διηθητικό μέσο, ζυγίζεται το διηθητικό μέσο με τα συλλεχθέντα σωματίδια και έπειτα προσδιορίζεται η επιπρόσθετη μάζα σε ένα δεδομένο όγκο αέρα. Επομένως, αυτές οι μέθοδοι προσδιορίζουν σταθμικά (ή βαρυμετρικά) την σωματιδιακή συγκέντρωση. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχουν συγκεκριμένες δειγματοληπτικές περιόδους σε διάρκεια και σε συχνότητα. Οι έμμεσες μέθοδοι δειγματοληψίας αποτελούνται από μη χειρωνακτικές μεθόδους, όπως ηλεκτρονικές δειγματοληψίες στηριζόμενες στην απορρόφηση β-ακτινοβολίας (beta-monitors, TEOM). Πολλές φορές, οι έμμεσες μέθοδοι αντιστοιχούν σε συσκευές συνεχούς παρακολούθησης της συγκέντρωσης αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης του ατμοσφαιρικού αέρα. Ο τομέας της συνεχούς παρακολούθησης (monitoring) ξεφεύγει από τα πλαίσια της παρούσας εργασίας, αλλά και στις δύο προαναφερθείσες μεθόδους, τελικός στόχος είναι ο προσδιορισμός της ποιότητας του αέρα μέσω του προσδιορισμού της σωματιδιακής συγκέντρωσης. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.6) φαίνονται σχηματικά όσα προαναφέρθηκαν σχετικά με την ταξινόμηση και κατηγοριοποίηση των δειγματοληπτικών μεθόδων.



Σχήμα 3.5 - Παρουσίαση των μεθόδων και συσκευών δειγματοληψίας.

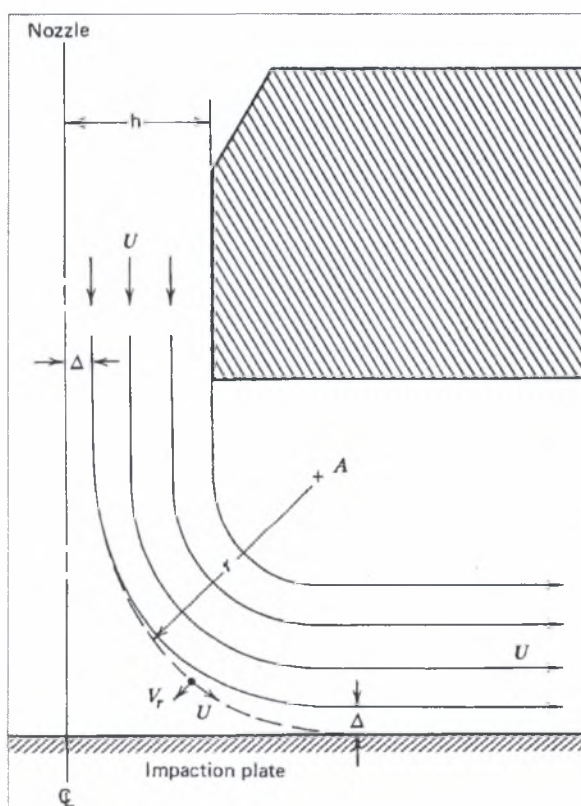


Σχήμα 3.6 - Ταξινόμηση των δειγματοληπτικών μεθόδων.

3.3.1 Αδρανειακή δειγματοληψία

Ένα σωματίδιο κινούμενο εντός ενός αερίου ρεύματος, αποκτά ίδια ταχύτητα με το αέριο ρεύμα με αποτέλεσμα να αυξηθεί η ορμή του. Η ορμή ορίζεται ως το γινόμενο της μάζας και της ταχύτητας του σωματιδίου και με άλλα λόγια είναι αυτό που θα αποκαλείται συνεχώς, από εδώ και πέρα, ως αδράνεια. Άρα η αδράνεια (ή ορμή) του σωματιδίου είναι αυτή που εκμεταλλεύονται αυτές οι συσκευές και συγκεκριμένα όπως περιγράφεται με το Σχήμα 3.7. Επομένως, όταν ένα ρευστό ρέει γύρω από ένα αντικείμενο, οι ροϊκές γραμμές θα εκτραπούν, ενώ, λόγω αδράνειας, τα σωματίδια δεν θα ακολουθήσουν επακριβώς τις ροϊκές γραμμές. Η ενσφήνωση ή η πρόσκρουση συμβαίνει όταν το κέντρο βάρους του σωματιδίου χτυπήσει ένα ακίνητο εμπόδιο.

Η αδρανειακή διαδικασία δειγματοληψίας μπορεί να διακριθεί στην ενσφήνωση (impaction) και την πρόσκρουση (impingement). Η διάκριση έχει γίνει με κριτήριο τον τρόπο με τον οποίο επιτυγχάνεται η κατακράτηση του δείγματος μέσα στην συσκευή.



Σχήμα 3.7 - Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού ενσφήνωσης.

Συσκευές ενσφήνωσης

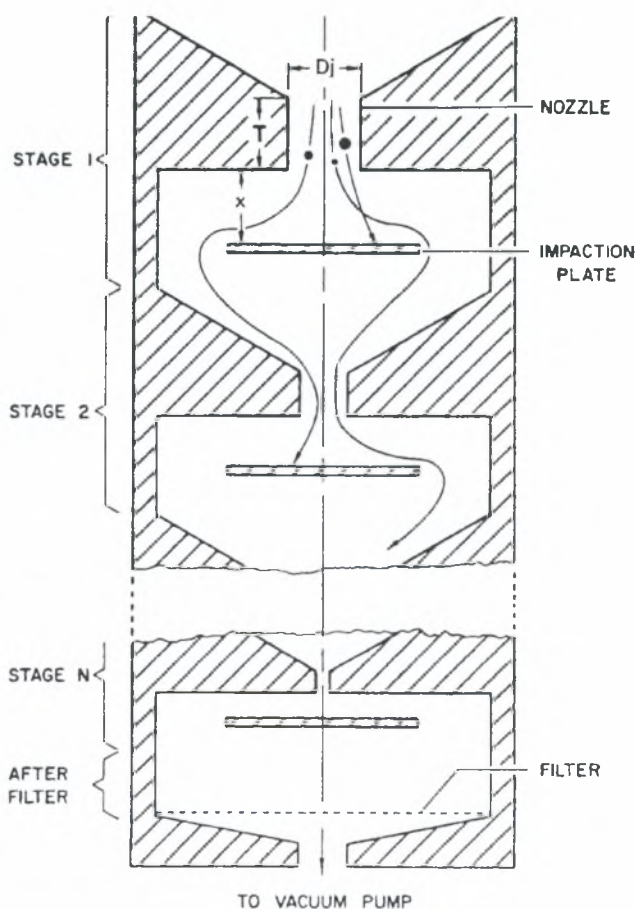
Οι συσκευές ενσφήνωσης (impaction devices) συγκεντρώνουν και κατακρατούν σωματίδια από ρεύμα αερολύματος πάνω σε μια επιφάνεια συλλογής. Η επιφάνεια συλλογής μπορεί να μετακινηθεί από το μετρητικό όργανο, ενώ, σε πολλές περιπτώσεις, η ανάλυση του δείγματος μπορεί να γίνει με άμεσο τρόπο πάνω στην επιφάνεια της συλλογής. Η σωματιδιακή πρόσκρουση προκαλείται κυρίως από ηλεκτροστατική έλξη και από μοριακά φαινόμενα διεπιφάνειας, γνωστά και ως δυνάμεις van der Waals. Επίσης, συναντώνται και κάποιες απώλειες των μεγάλων σωματιδίων που έχουν αποκτήσει μεγάλες ταχύτητες λόγω του αερολύματος. Στην περίπτωση των μικρών σωματιδίων, σχεδόν όλα κατακρατούνται πάνω στην επιφάνεια συλλογής, καθώς προσκρούουν σ' αυτήν. Η επιφάνεια συλλογής, σε πολλές συσκευές ενσφήνωσης, επικαλύπτεται από ένα λεπτό στρώμα λαδιού ή λιπαντικού, έτσι ώστε να επιτευχθεί η συνοχή των συλλεχθέντων σωματιδίων. Σε ορισμένες συσκευές, η συνοχή αυτή επιτυγχάνεται περνώντας τα εισαγόμενα σωματίδια εντός μιας ζώνης κορεσμένου υδρατμού, οπότε τα υγροποιημένα πλέον σωματίδια προσκολλώνται πολύ πιο εύκολα πάνω στην επιφάνεια συλλογής. Η επικάλυψη των πλακών και η υγροποίηση των σωματιδίων από τον κορεσμένο υδρατμό επηρεάζουν τη βαθμονόμηση μιας συσκευής συλλογής δείγματος και θα πρέπει να συνεκτιμηθεί σε περίπτωση που πρέπει να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των κατανομών σωματικού μεγέθους.

Όσον αφορά την απόδοση της πρόσκρουσης, μπορεί να θεωρηθεί σαν συνάρτηση του αριθμού Stokes, Stk . Ο αριθμός Stokes είναι ο λόγος του μήκους «στάσης» (stopping distance), s , ενός σωματιδίου ως προς το χαρακτηριστικό μήκος του εμποδίου, d_c . Στην παρακάτω εξίσωση (Εξίσωση 3.3), το ρ_p είναι η πυκνότητα σωματιδίου, το u είναι η ταχύτητα σωματιδίου, το C είναι ο συντελεστής οπισθέλκουσας, το μ είναι το ιξώδες του αέρα και το d_c είναι η διάμετρος του ακροφυσίου.

$$Stk = \frac{s}{d_c} = \frac{\rho_p d_p^2 u C}{9 \mu d_c} \quad (3.3)$$

Συσκευή ενσφήνωσης δύο ή και περισσότερων σταδίων

Ο αέρας που περιέχει σωματίδια διαφορετικών μεγεθών ρέει αρχικά μέσα από ένα μεγάλο ακροφύσιο (nozzle) και προσκρούει πάνω σε μια πλάκα συλλογής, η οποία είναι προσανατολισμένη κάθετα στην διεύθυνση εισόδου του. Στην πρώτη έξοδο του ακροφυσίου, το αέριο ρεύμα αποκλίνει εξαιτίας της πλάκας συλλογής. Τα μεγαλύτερα σωματίδια κινούνται ευθύγραμμα και συλλέγονται πάνω στην πρώτη πλάκα, ενώ τα μικρότερα σωματίδια ακολουθούν το αέριο ρεύμα προς ένα δεύτερο ακροφύσιο με μικρότερη διάμετρο και αποκτούν μεγαλύτερη ταχύτητα, που επιτρέπει στα μικρότερα σωματίδια να συλλέγονται πάνω στην δεύτερη πλάκα συλλογής. Ανάλογα με τον αριθμό των πλακών συλλογής χαρακτηρίζεται και η συσκευή. Άρα, για πολλές διαδοχικές πλάκες πρόκειται για συσκευή ενσφήνωσης πολλών σταδίων (multistage impactor) και αυτός ακριβώς παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.8, που ακολουθεί.



Σχήμα 3.8 - Συσκευή συλλογής δείγματος δύο ή και περισσότερων σταδίων.

Δειγματολήπτης Andersen

Κλασικό παράδειγμα πολυβάθμιου ενσφηνωτή (multistage impactor), είναι ο τυπικός δειγματολήπτης Andersen. Αυτή η συσκευή έχει 6 έως 8 στάδια (βαθμίδες) με πολυάριθμους, διαδοχικά μικρότερους και εξίσου κατανεμημένους πόρους σε κάθε στάδιο, όπως φαίνεται στο *Σχήμα 3.9*. Σε δειγματολήπτες αυτού του τύπου, διατηρείται σταθερός ο ρυθμός ροής, ο οποίος προκαλεί στο αέριο ρεύμα συνεχώς αυξανόμενη ταχύτητα σε κάθε στάδιο, με αποτέλεσμα την εναπόθεση των σωματιδίων σε κλάσματα μεγέθους. Κάθε στάδιο της συσκευής αποτελείται από ένα διάτρητο δίσκο τοποθετημένο πάνω από την πλάκα συλλογής. Ο δειγματοληπτικός αέρας περνά μέσα από τα ανοίγματα του δίσκου και έπειτα πρέπει να κάνει μια απότομη αλλαγή της κατεύθυνσης πάνω από την πλάκα συλλογής. Τα σωματίδια αποκτώντας μεγαλύτερη ορμή, ώστε να συνεχίσουν να κινούνται μέσα στο αέριο ρεύμα, τελικά προσκρούουν στην επιφάνεια συλλογής. Η επιφάνεια συλλογής μπορεί να επικαλυφθεί με λάδι (μικρού ιξώδους), με γράσο σιλικόνης (silicone grease), με διηθητικά μέσα, με λεπτό έλασμα αλουμινίου είτε με κερί, προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση συλλογής. Το πάχος της επίστρωσης δεν είναι σημαντικό, αρκεί να είναι τουλάχιστον όσο το πάχος των σωματιδίων που πρόκειται να συλλεχθούν. Τέτοιοι δειγματολήπτες είναι πολλοί σημαντικοί και πολλές φορές τους συναντάμε ως παραλλαγές ή ως σύνθεση με δειγματολήπτες μεγάλου όγκου.

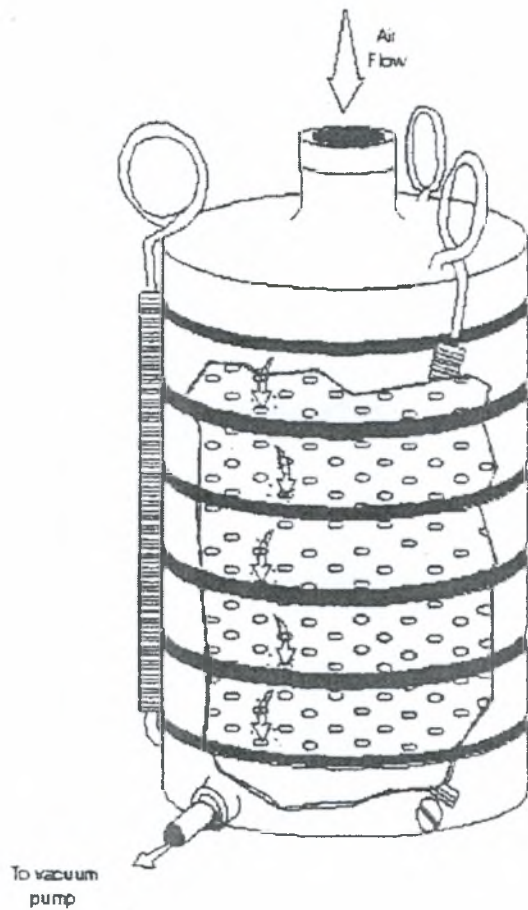
Ωστόσο, δεν συνιστάται επίστρωση μεγάλου πάχους, αφού είναι πιθανόν να αποφράξει τα στόμια των δίσκων. Τέτοιες επιστρώσεις μπορεί επίσης να αναμειχθούν με τις διαδοχικές χημικές αναλύσεις και το μέγεθος των συλλεγμένων σωματιδίων.

Ο κυριότερος περιορισμός ενός δειγματολήπτη Andersen είναι ο σχετικά χαμηλός ρυθμός ροής, των $0,028 \text{ cm}^3/\text{min}$, που πρέπει να διατηρείται. Τέτοιος ρυθμός ροής περιορίζει την ποσότητα δείγματος που μπορεί να συλλεχθεί. Το *Σχήμα 3.10* δείχνει την απόδοση συλλογής μιας συσκευής Andersen, στον συγκεκριμένο ρυθμό ροής, αναφερόμενος σε σωματίδια μεγέθους που κυμαίνονται από $0,3 \mu\text{m}$ έως $11 \mu\text{m}$.

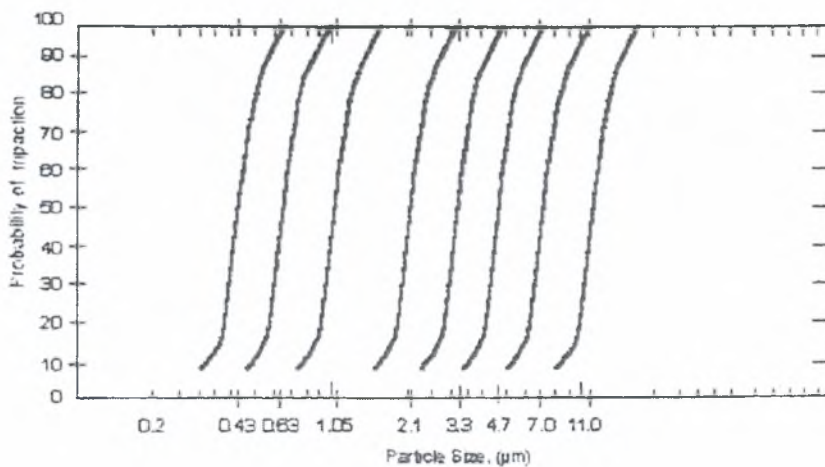
Διαδοχικός δειγματολήπτης ενσφίνωσης Andersen μεγάλου όγκου

Μια τροποποίηση της συσκευής Andersen, οδήγησε στον μεγάλου όγκου διαδοχικό δειγματολήπτη ενσφίνωσης (hi-vol Andersen cascade impactor), ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ρυθμούς ροής έως $0,57 \text{ m}^3/\text{min}$. Αυτή η συσκευή

αποτελείται από πέντε στάδια και τους διάτρητους δίσκους που συναντώνται στον δειγματολήπτη Andersen.

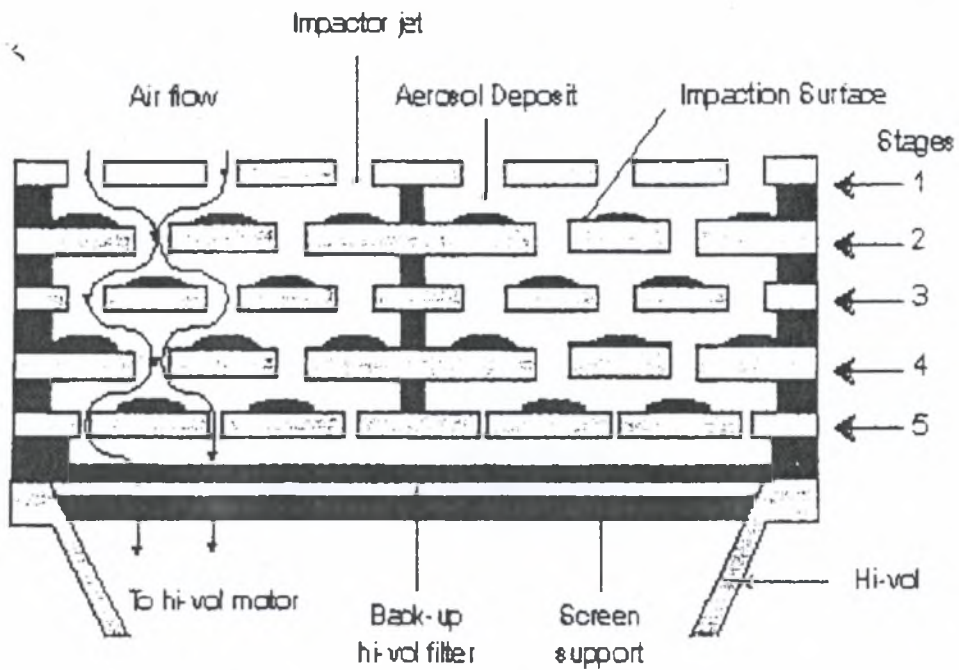


Σχήμα 3.9 - Δειγματολήπτης Andersen (EPA, 2004).

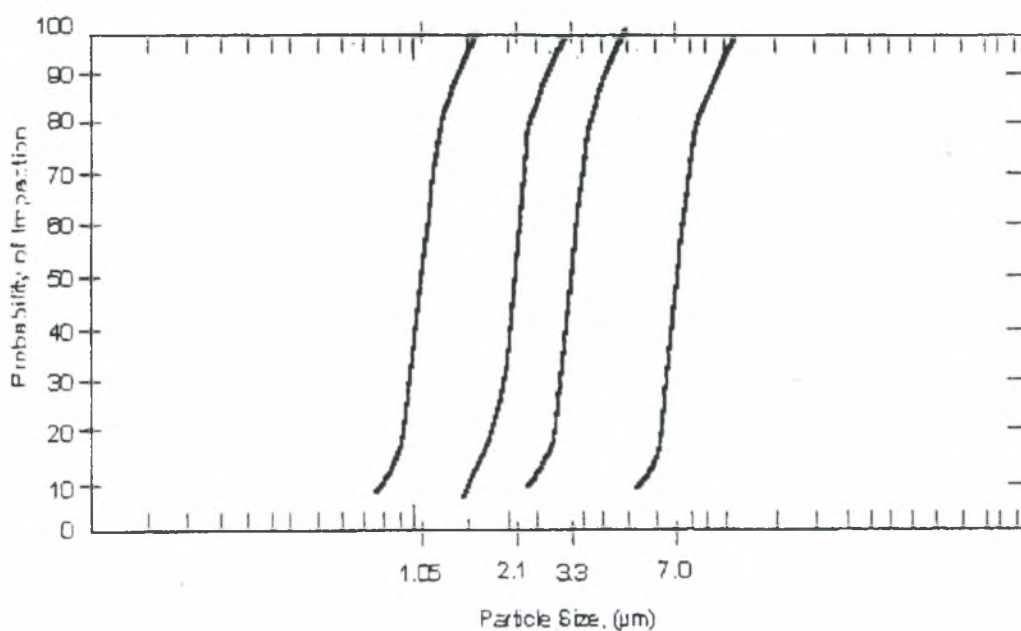


Σχήμα 3.10 - Απόδοση συλλογής ενός δειγματολήπτη Andersen (EPA, 2005).

Κάτω από τους διάτρητους δίσκους βρίσκονται παρεμβύσματα (τσιμούχες) και επιφάνειες συλλογής. Οι επιφάνειες συλλογής, που συνήθως είναι από φίλτρο ναλοβάμβακα (glass fiber) ή λεπτό έλασμα αλουμινίου (aluminum foil) στηρίζονται πάνω στους ίδιους τους δίσκους, π.χ. η επιφάνεια συλλογής του δίσκου 1 υποστηρίζεται από το δίσκο 2 κ.ο.κ. Για να διευκολυνθεί η απεριόριστη ροή του αερολύματος, οι επιφάνειες συλλογής έχουν τρύπες παράλληλες με τα στόμια των δίσκων που τις υποστηρίζουν. Οι πέντε βαθμίδες στηρίζονται σ' ένα κεντρικό στύλο και ευθυγραμμίζονται από τέσσερις ισομήκεις δοκούς (Σχήμα 3.11). Η συσκευή βασίζεται πάνω σε έναν δειγματολήπτη μεγάλου όγκου. Ένα διηθητικό μέσο 8-10 in τοποθετημένο πάνω στον υψηλού όγκου δειγματολήπτη, αποτελεί το εφεδρικό διηθητικό μέσο της συσκευής. Το Σχήμα 3.12, δείχνει την απόδοση συλλογής ενός δειγματολήπτη μεγάλου όγκου τύπου Andersen, που λειτουργεί σε ροή 20 ft³/min και για σωματίδια με εύρος μεγέθους από 0,75 μm έως 8 μm.



Σχήμα 3.11 - Άποψη δειγματολήπτη Andersen μεγάλου όγκου αέρα τύπου καταρράκτη (EPA, 2004).

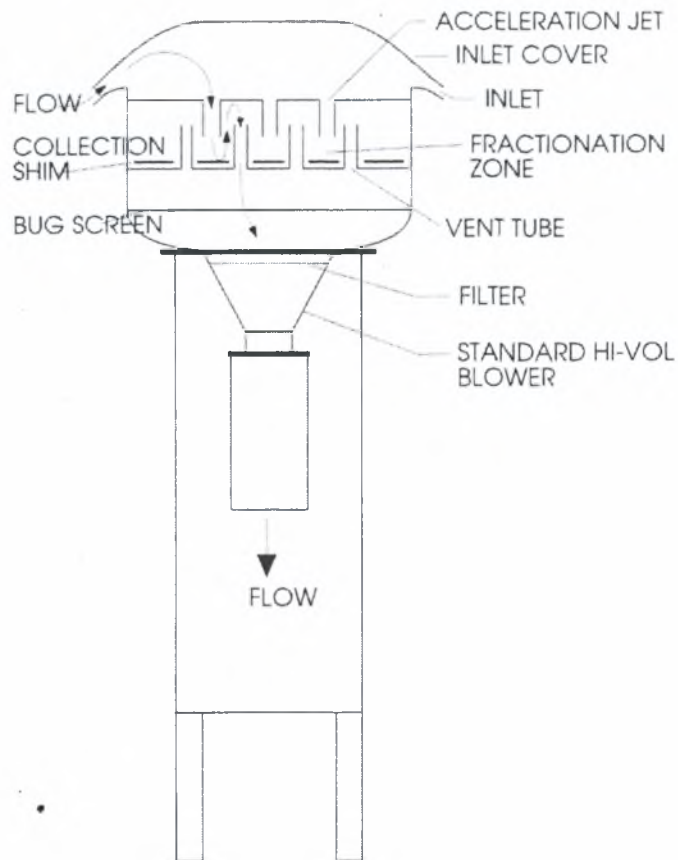


Σχήμα.3.12 - Απόδοση συλλογής συσκευής δειγματοληψίας υψηλού όγκου τύπου Andersen (EPA, 2004).

Όπως προαναφέρθηκε, στην αρχή του κεφαλαίου και στην περίπτωση της προηγούμενης συσκευής, πολλές φορές συναντάμε συσκευές που είναι προϊόν σύνθεσης διαφορετικών ή πρότυπων δειγματοληπτών. Επίσης, μπορούν να συνυπάρχουν πολλοί μηχανισμοί, όπως ενσφήνωση και διήθηση ταυτόχρονα, σε συσκευές όπως αυτήν που φαίνεται στο *Σχήμα 3.13*.

Μεγάλου όγκου διαδοχικός δειγματολήπτης πολλαπλών σχισμών

Ένας άλλος διαδοχικός δειγματολήπτης μεγάλου όγκου χρησιμοποιεί έναν τυπικό δειγματολήπτη μεγάλου όγκου μ' έναν προσαρμογέα (adapter) που περιλαμβάνει έξι βαθμίδες με διαδοχικά μικρότερες σχισμές. Πίσω από κάθε σχισμή τοποθετείται ένα φίλτρο ώστε να συγκρατεί τα σωματίδια. Η έκτη βαθμίδα αυτής της συσκευής ενσφήνωσης (multiple-slit hi-vol cascade impactor) χρησιμοποιεί ένα τυπικό φίλτρο μεγάλου όγκου για την συλλογή μικρότερων σωματιδίων. Αναλυτικότερη περιγραφή των διηθητικών μέσων θα επακολουθήσει στο αντίστοιχο κεφαλαίο με την δειγματοληψία διήθησης.



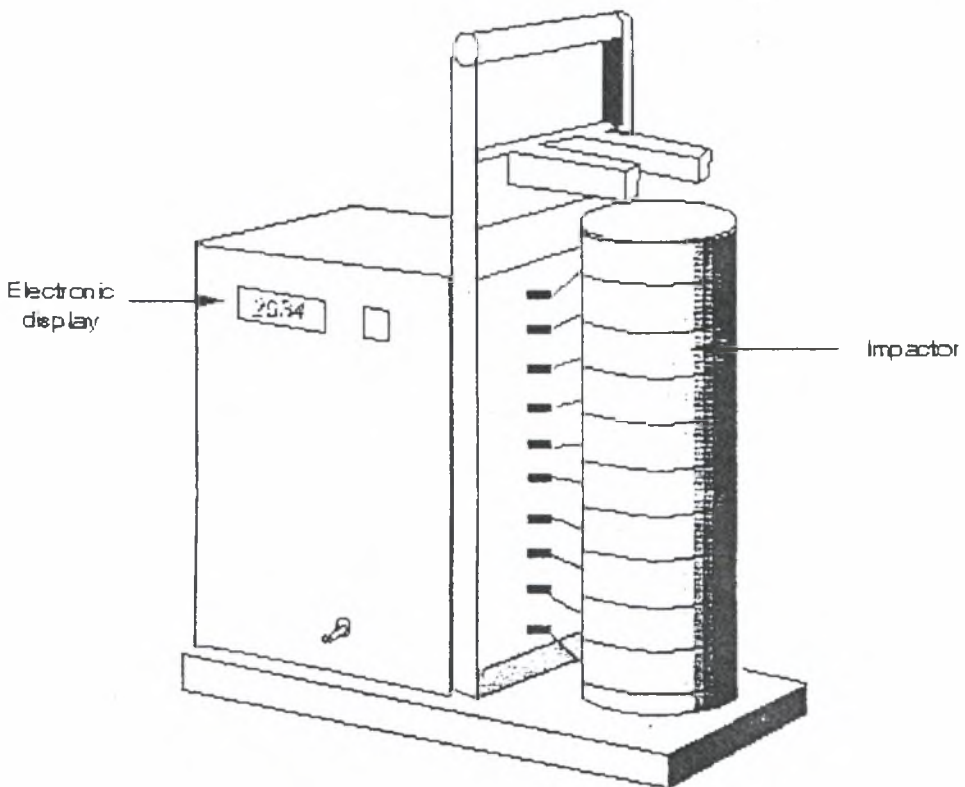
Σχήμα 3.13 - Άποψη δειγματολήπτη μεγάλου όγκου ως αποτέλεσμα σύνθεσης διαφορετικών πρότυπων συσκευών δειγματοληψίας.

Ο αέρας προς δειγματοληψία περνά μέσα από τις σχισμές και τα φίλτρα συλλογής. Οι σχισμές γίνονται ολοένα και πιο στενές, ώστε να προκαλείται αύξηση της ταχύτητας σε κάθε βαθμίδα και έτσι τα σωματίδια, με συνεχώς μειούμενο μέγεθος, να ενσφηνώνονται σε καθένα από τα διαδοχικά φίλτρα. Η απόσταση από τις σχισμές μέχρι τα φίλτρα συλλογής γίνεται μικρότερη σε κάθε βαθμίδα, με σκοπό να αυξηθεί η απόδοση συλλογής.

Η συσκευή συλλογής δείγματος ενσωματώνει τα πλεονεκτήματα της μεγάλου όγκου δειγματοληψίας [δηλαδή ρυθμός ροής ($1,13 \text{ m}^3/\text{min}$, 40 cfm) και συνακόλουθα μεγαλύτερο μέγεθος δείγματος] και τα πλεονεκτήματα της συσκευής ενσφίνωσης (ταξινόμηση ανάλογα με το σωματιδιακό μέγεθος).

Οι διαδοχικές συσκευές ενσφίνωσης, που παρέχουν σε σχετικά πραγματικό χρόνο συγκεντρώσεις σωματιδιακής ύλης, έχουν εξελιχθεί χρησιμοποιώντας

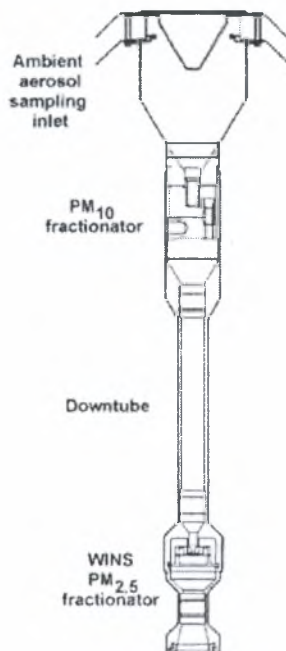
ταλαντευόμενους κρυστάλλους χαλαζία (quartz-crystal) ως επιφάνειες ενσφίνωσης. Τα σωματίδια που ενσφηνώνονται πάνω στους κρυστάλλους, προκαλούν μεταβολές στις συχνότητες ταλάντωσης τους. Η ποσότητα μεταβολής στη συχνότητα ταλάντωσης ενός κρυστάλλου είναι ανάλογη της μάζας των σωματιδίων που συλλέγονται πάνω στον κρύσταλλο. Ως εκ τούτου, η σχέση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της σωματιδιακής συγκέντρωσης. Ωστόσο, η αναλογική σχέση ισχύει μόνο για κάποιο καθορισμένο εύρος συχνοτήτων και εξαρτάται από τα φυσικά χαρακτηριστικά (π.χ. ξηρό σε αντίθεση με κολλώδες) των συλλεχθέντων σωματιδίων. Αυτό παρέχει τις μετρήσεις συγκέντρωσης για σωματίδια σε δέκα ακτίνες μεγεθών (από 0,5 έως 35 μm) χρησιμοποιώντας συσκευή ενσφίνωσης 10 σταδίων, όπου το καθένα από αυτά διαθέτει ένα ταλαντευόμενο κρύσταλλο χαλαζία, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με την ηλεκτρονική οθόνη του δειγματολήπτη.



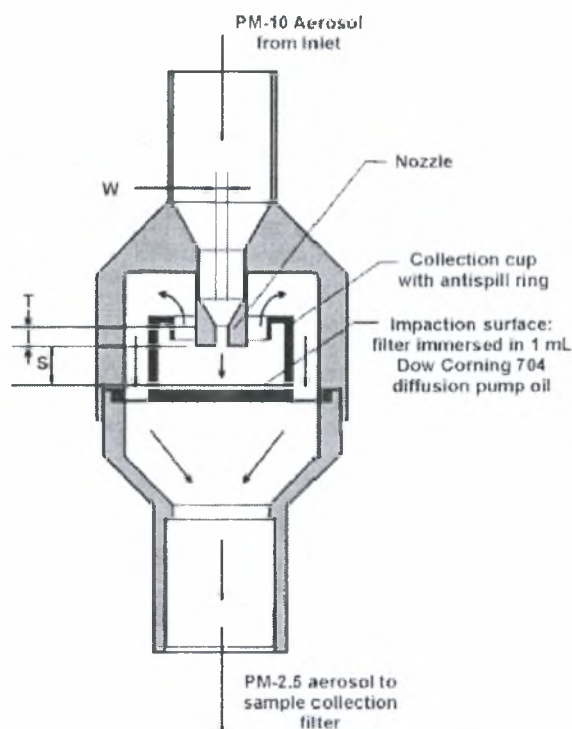
Σχήμα 3.14 - Διαδοχικός ενσφηνωτής κρυστάλλου χαλαζία (EPA, 2005).

Αδρανειακές συσκευές διαχωρισμού $PM_{2.5}$

Η Ομοσπονδιακή οδηγία της EPA ή τάξεως I ισοδύναμη μέθοδος (FRM ή FEM) του δειγματολήπτη για $PM_{2.5}$ ορίζει για τη μέτρηση της συγκέντρωσης μάζας της σωματιδιακής ύλης αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη ή ίση των 2,5 μm του ατμοσφαιρικού αέρα σε 24ωρη δειγματοληπτική περίοδο. Η συσκευή δειγματοληψίας απορροφά ατμοσφαιρικό αέρα με ένα σταθερά ογκομετρικό ρυθμό ροής μέσα σε ένα ειδικά σχεδιασμένο σημείο εισαγωγής. Αυτή η συσκευή δουλεύει ανάμεσα από έναν αδρανειακό διαχωριστή σωματιδιακού μεγέθους (WINS impactor ή Well Impactor Ninety-Six), όπου η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη περίπου σε μεγέθη $PM_{2.5}$ χωρίζεται προς συλλογή πάνω σε φίλτρο πολυτετραφθοροαιθυλαίνης (PTFE). Το Σχήμα 3.15, δείχνει το σημείο εισόδου της συσκευής δειγματοληψίας, η οποία επιτρέπει μόνο τη συλλογή σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των 10 μm . Το Σχήμα 3.16, επεξηγεί το σωματιδιακό ενσφηνωτή WINS και τη συσκευή συγκράτησης φίλτρου (filter holder). Η συσκευή συγκράτησης περιέχει ένα φίλτρο υαλοβάμβακα διαμέτρου 37 mm, το οποίο εμβυθίζεται σε 1 ml λαδιού χαμηλής πηκτικότητας και χαμηλού ιξώδους. Τα λαδωμένα φίλτρα υαλοβάμβακα συντελούν στην απομάκρυνση των σωματιδίων διαμέτρου μεταξύ 10 και 25 μm , με το να εμποδίζουν την αναπήδηση των εισερχόμενων σωματιδίων εκτός από τον βεβαρημένο ενσφηνωτή.



Σχήμα 3.15 - Σημείο εισόδου δειγματολήπτη $PM_{2.5}$ αδρανειακού κλασματικού διαχωρισμού (EPA, 2006).



Σχήμα 3.16 - Πολυβάθμια συσκευή ενσφήνωσης WINS και βάση φίλτρου (EPA, 2006).

Συσκευές πρόσκρουσης

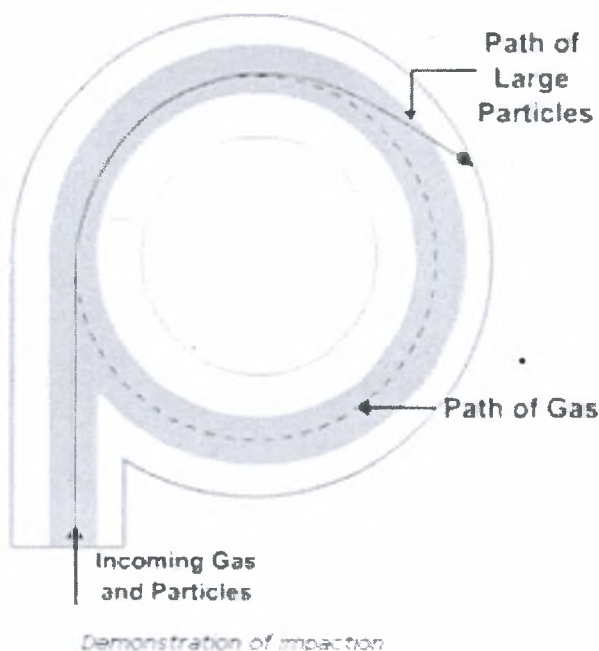
Οι συσκευές πρόσκρουσης (impingement devices) διαφέρουν από τις συσκευές ενσφήνωσης, διότι το στένωμα (στενό άνοιγμα της εκροής) και η επιφάνεια πρόσκρουσης είναι εμποτισμένη με ένα υγρό συλλογής. Μοιάζουν με τις πλυντρίδες αερίων και είναι ξηρού ή υγρού τύπου. Τα σωματίδια, που απομακρύνονται από τα ρεύματα αερολυμάτων, υδροποιούνται και συγκρατούνται μέσα στο υγρό. Οι πιο πολλές συσκευές πρόσκρουσης που χρησιμοποιούνται είναι παραλλαγές του οργάνου που εξελίχθηκε από τους Greenburg και Smith (Balzer, 1972). Η συσκευή πρόσκρουσης τύπου Greenburg–Smith αποτελείται από ένα γυάλινο κύλινδρο με ένα μικρό ομόκεντρο γυάλινο αγωγό. Ένα γυάλινο στένωμα εκροής και ένας δίσκος πρόσκρουσης είναι προσκολλημένα στο ένα άκρο του σωλήνα, ο οποίος είναι εμβυθισμένος σ' ένα υγρό συλλογής. Αυτές οι συσκευές πρόσκρουσης συλλέγουν δείγματα σε ρυθμούς ροής από περίπου 0,1 έως 1 ft³/min.

Οι συσκευές πρόσκρουσης χρησιμοποιούνται συνήθως για τη συλλογή σκόνης (dust), ομίχλης (mist) και καπνών (fumes) κατά την αποτίμηση των

επικίνδυνων ρύπων για την υγεία. Παρατηρείται ότι δεν υπάρχει δυνατότητα κλασμάτωσης των σωματιδίων όπως και με τις σύγχρονες συσκευές ενσφήνωσης που επιτυγχάνεται διαχωρισμός σε κλάσματα ανάλογα με το μέγεθος τους.

Φυγοκεντρικοί διαχωριστές

Ο φυγοκεντρικός διαχωρισμός είναι μια παραλλαγή της αδρανειακής διαδικασίας συλλογής, κατά την οποία τα σωματίδια που απομακρύνονται από ένα αέριο ρεύμα εξαιτίας της φυγόκεντρης δύναμης, που δημιουργείται από την απότομη μετακίνηση του αερίου προς δειγματοληψία μέσα από κυκλική τροχιά. Στο Σχήμα 3.17 φαίνεται η δράση της φυγόκεντρης δύναμης και ο ρόλος της αδράνειας στην συγκεκριμένη διαδικασία. Εντός της συσκευής φυγοκεντρικού διαχωρισμού επιδρούν μερικοί μηχανισμοί και είναι απαραίτητο να ληφθούν κάποιες θεωρήσεις. Συγκεκριμένα, η φυγοκεντρική (ψευδο)-δύναμη είναι σημαντικά υψηλότερη από την δύναμη της βαρύτητας. Επίσης, το φορτισμένο με σωματίδια αέριο ρεύμα εισέρχεται εφαπτομενικά συνήθως στην κορυφή του κυκλώνα και ότι το αέριο περιστρέφεται μέσα στον κυκλώνα. Ακόμη, λόγω της φυγόκεντρης δύναμης τα βαρύτερα σωματίδια προσκρούουν στα τοιχώματα και η βαρύτητα τα οδηγεί με περιστροφή στον πυθμένα.



Σχήμα 3.17 - Η επίδραση της φυγόκεντρης δύναμης και της αδράνειας εντός ενός φυγοκεντρικού διαχωριστή.

Βάση των παραπάνω, πρέπει να οριστεί η φυγόκεντρος δύναμη:

$$\text{Φυγόκεντρος δύναμη} = (m \times V_c^2) / r = m \times \omega^2 \times r \quad (3.4)$$

Αλλά και να υπενθυμιστεί ότι η δύναμη της βαρύτητας είναι:

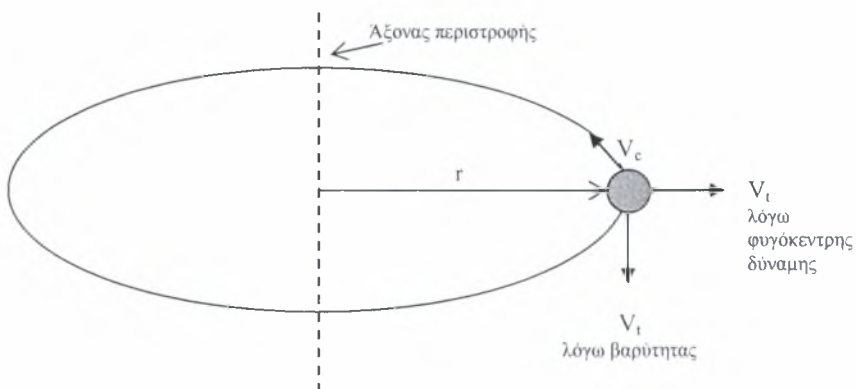
$$\text{Δύναμη βαρύτητας} = m \times g \quad (3.5)$$

όπου m = η μάζα του σωματιδίου

V_c = η ταχύτητα του σωματιδίου

r = η ακτίνα εντός του φυγοκεντρικού διαχωριστή

ω = η γωνιακή ταχύτητα του σωματιδίου



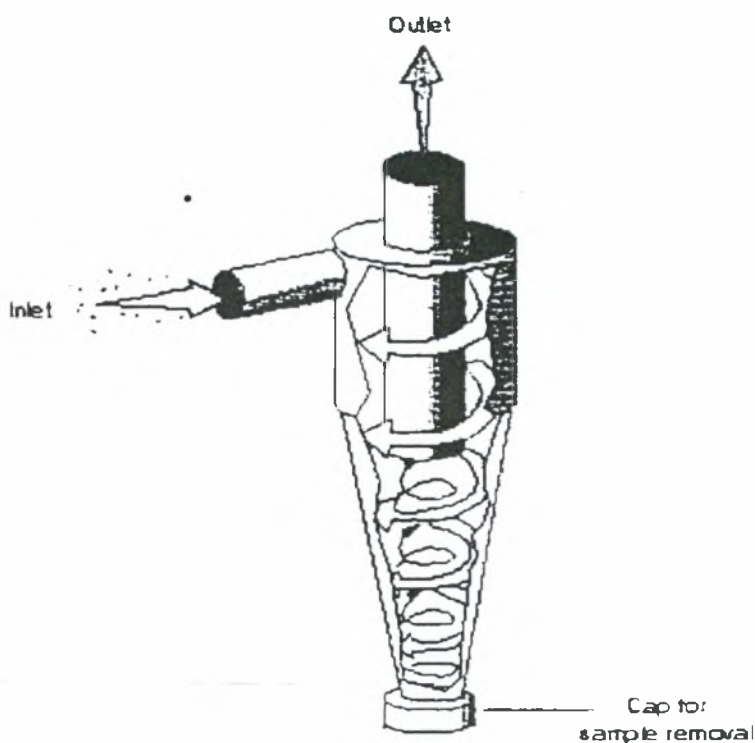
Σχήμα 3.18 - Περιστροφή σωματιδίου και οι ασκούμενες δυνάμεις.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι δειγματοληπτικών συσκευών που εφαρμόζουν την αρχή του φυγόκεντρου διαχωρισμού και μερικοί από αυτούς θα παρουσιαστούν παρακάτω, με κάποια μικρή περιγραφή.

Κυκλωνικοί δειγματολήπτες

Οι κυκλωνικοί δειγματολήπτες είναι μικρές εκδοχές των μεγάλων κυκλώνων που χρησιμοποιούνται στον καθαρισμό του αέρα. Πολλές από τις δειγματοληπτικές συσκευές, από αυτές που παρουσιάζονται, μπορούν να θεωρηθούν ως «μινιατούρες» των βιομηχανικών συσκευών που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του αέρα. Ο κυκλώνας στο Σχήμα 3.19, περιέχει ακίνητα μέρη και είναι σχεδιασμένος με τέτοιο τρόπο, ώστε ο αέρας που οδηγείται μέσα από αυτόν να κινείται είτε με κυκλική είτε με ελικοειδή τροχιά μειούμενης ακτίνας, ούτως ώστε να αυξηθεί η απόδοση συλλογής για τα μικρά σωματίδια. Καθώς το αέριο ρεύμα εισέρχεται μέσα στον κυκλώνα, τα

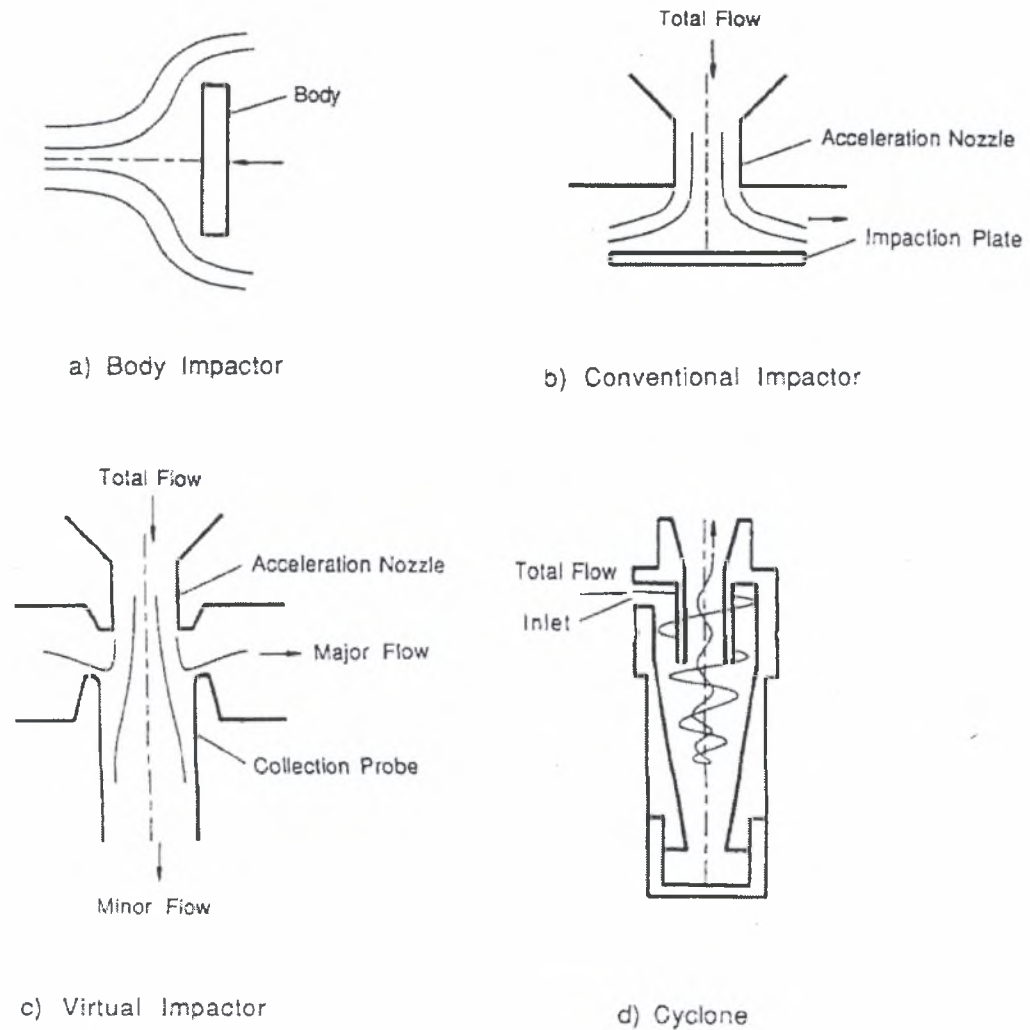
σωματίδια διαχωρίζονται στις εσωτερικές επιφάνειες των τοιχωμάτων του κυκλώνα εξαιτίας της φυγόκεντρης δύναμης που δημιουργείται. Στους περισσότερους κυκλωνικούς δειγματολήπτες, τα σωματίδια είτε προσκολλώνται στα τοιχώματα είτε πέφτουν σ' ένα σωλήνα συλλογής κάτω από τον θάλαμο του κυκλώνα. Οι περισσότεροι κυκλώνες δεν είναι αποδοτικοί συλλέκτες σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από 2-5 μm . Ωστόσο, μπορούν να σχεδιαστούν μικροί κυκλώνες για τη συλλογή σωματιδίων διαμέτρου λιγότερο από 1 μm . Η απόδοση συλλογής ενός κυκλωνικού δειγματολήπτη εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το ρυθμό ροής.



Σχήμα 3.19 - Κυκλωνικός δειγματολήπτης.

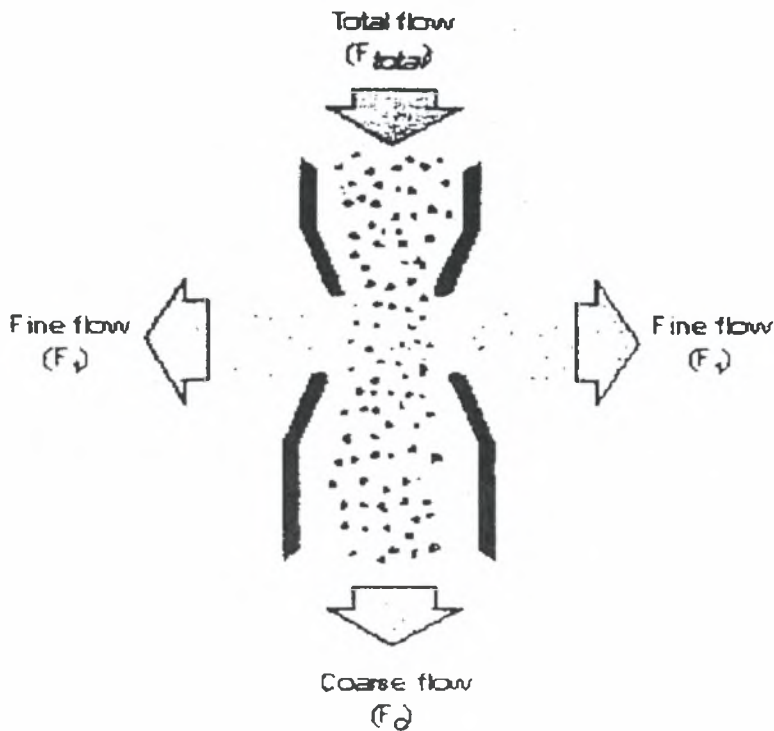
Συσκευή εικονικής ενσφήνωσης- Διχοτομικός δειγματολήπτης

Στη μέθοδο της εικονικής ενσφήνωσης τα λεπτά λόγω μιας δευτερεύουσας ροής συλλέγονται πάνω σ' ένα φίλτρο, που είναι τοποθετημένο στην κατεύθυνση του αερίου ρεύματος. Η ενσφήνωση των μεγαλύτερων σωματιδίων γίνεται σε μη υπαρκτή ή πλασματική επιφάνεια.



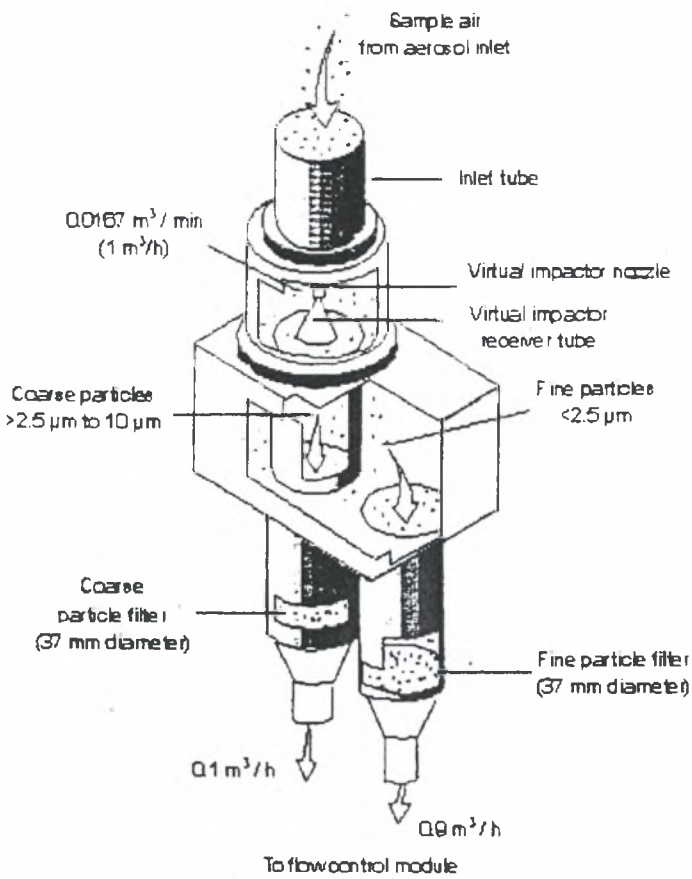
Σχήμα 3.20 – Τέσσερις βασικές αδρανειακές συσκευές δειγματοληψίας: α) συσκευή ενσφήνωσης με εμπόδιο β) τυπική συσκευή ενσφήνωσης γ) εικονική συσκευή ενσφήνωσης δ) κυκλωνική συσκευή .

Όπως απεικονίζει το *Σχήμα 3.21*, τα λεπτά σωματίδια ακολουθούν τις ροϊκές γραμμές της γρηγορότερης ροής (F_g), ενώ τα μεγαλύτερα σωματίδια ενσφηνώνονται, αφού ακολουθούν την πιο αργή ροή (F_c). Ένα μικρό μέρος των λεπτών σωματιδίων ενσφηνώνεται και συλλέγεται μαζί με τα μεγαλύτερα σωματίδια. Αυτό αποδεικνύεται και μαθηματικά κατά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των λεπτών και χονδροειδών σωματιδίων.

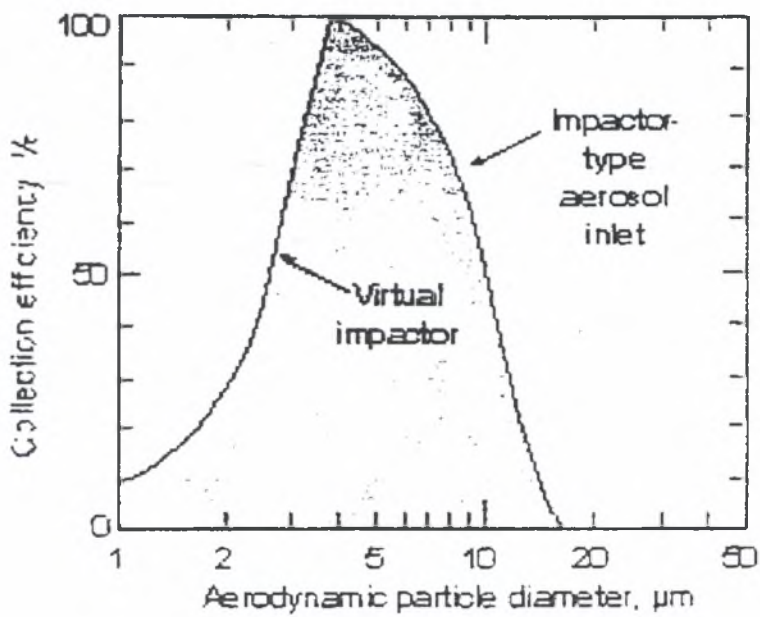


Σχήμα 3.21 - Αρχή λειτουργίας εικονικής ενσφήνωσης.

Η πιο πρόσφατη χρήση των συσκευών εικονικής ενσφήνωσης έγινε κατά την προσπάθεια της EPA να αναπτύξει ένα συλλέκτη που θα διαχωρίζει και θα συλλέγει σωματιδιακή ύλη αεροδυναμικής διαμέτρου και πάνω και κάτω από 2,5 μm . Αυτές οι προσπάθειες οδήγησαν στην ανάπτυξη της διχοτομικής δειγματοληπτικής συσκευής. Όπως υποδηλώνει και το όνομά της, η διχοτομική δειγματοληπτική συσκευή χωρίζει τα σωματίδια σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθός τους : λεπτά σωματίδια (<2,5 μm αεροδυναμικής διαμέτρου) και χονδροειδή σωματίδια (>2,5 μm έως 10 μm αεροδυναμικής διαμέτρου). Στο επόμενο ακριβώς σχήμα (Σχήμα 3.22) παρουσιάζεται μια διχοτομική συσκευή. Η πιο γνωστή από τους διχοτομικούς δειγματολήπτες είναι η συσκευή Partisol. Η απόδοση των δειγματοληπτών αυτής της κατηγορίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.23.



Σχήμα 3.22 - Διχοτομική δειγματοληπτική συσκευή.



Σχήμα 3.23 - Απόδοση συλλογής ενός διχοτομικού δειγματολήπτη.

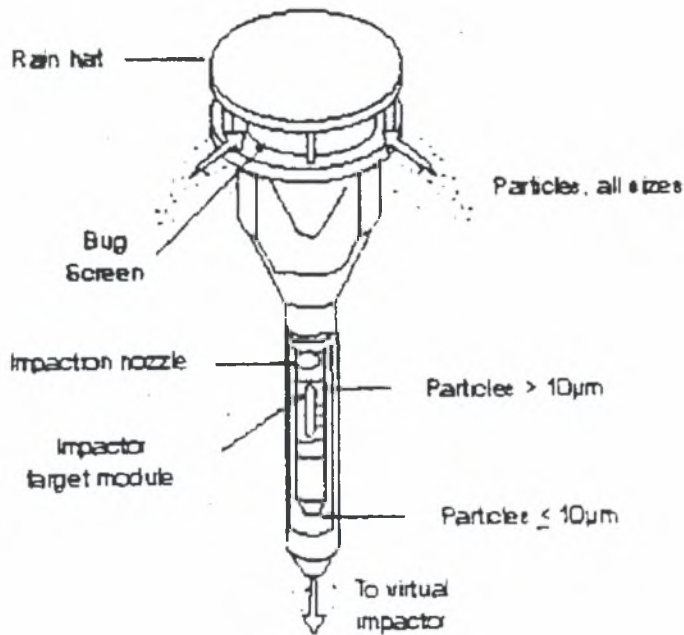
Οι εικονικοί ενσφηνωτές έχουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών συσκευών ενσφίνωσης:

- Εξάλειψη προβλημάτων που σχετίζονται με την εικονική ενσφίνωση, όπως π.χ. αναπήδηση και επανείσοδος των σωματιδίων, ανομοιόμορφη επικάθηση σωματιδίων και φορτικός χειρισμός του δείγματος.
- Η ομοιόμορφη επικάθηση των σωματιδίων πάνω στα φίλτρα ταιριάζει ιδανικά με τη μέθοδο ΡΙΧΕ (μια μη καταστροφική τεχνική χημικής ανάλυσης) και με τη μέτρηση της μάζας μέσω μετρητή beta (beta-gauge).
- Δεν απαιτείται γράσο ή λάδι για τη βελτίωση της απόδοσης συλλογής.
- Μπορούν να επιλεγούν φίλτρα ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι προσμίξεις.

Τα φίλτρα με μεμβράνη Teflon χρησιμοποιούνται συνήθως στη συλλογή χονδροειδών και λεπτών σωματιδίων χάρις στα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

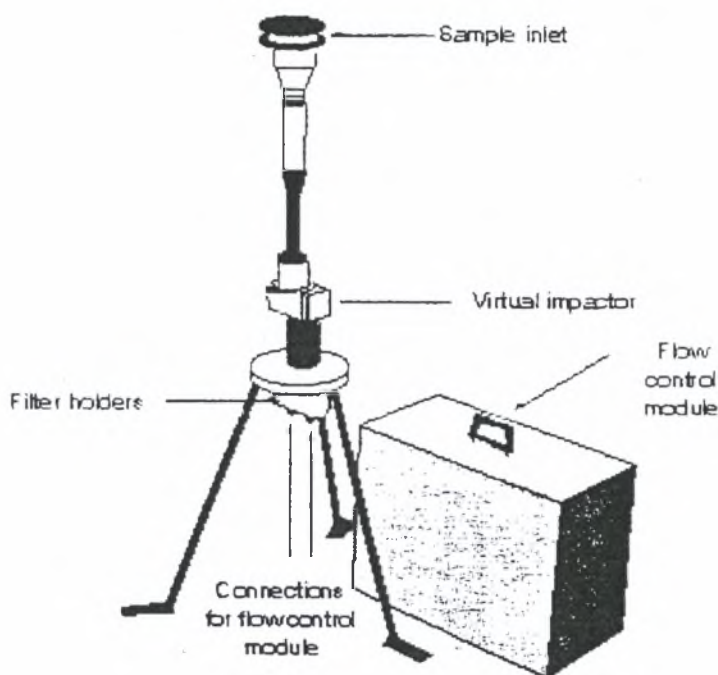
- Η απόδοση τους στη συλλογή σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερης από 0,01 μm είναι μεγαλύτερη του 99%.
- Έχουν εκπληκτικά σταθερή μάζα για υψηλή βαρομετρική ακρίβεια.
- Έχουν αμελητέα κλίση στην απορρόφηση ή αλληλεπίδραση με αέρια (και γι' αυτό χαμηλή περιεκτικότητα σε νιτρικό και θειικό οξύ).
- Περιέχουν ελάχιστες ακαθαρσίες που να επηρεάζουν τις αναλύσεις χημικών ενώσεων και στοιχείων.
- Έχουν χαμηλή μάζα ανά μονάδα επιφάνειας (γεγονός επιθυμητό για βαρυμετρικές και φασματοσκοπίες με φθορισμούς ακτινών X).

Ωστόσο, τα φίλτρα με μεμβράνες από Teflon δεν στηρίζονται από μόνα τους και γι' αυτό το λόγο, συγκρατούνται πάνω σε ένα λεπτό δακτυλιοειδές πολυεστερικό δαχτυλίδι. Περισσότερες λεπτομέρειες θα παρουσιαστούν στο εδάφιο με τα διηθητικά μέσα.



Σχήμα 3.24 - Σημείο εισόδου σε διχοτομικό δειγματολήπτη.

Υπάρχουν δυο διαθέσιμοι εισοδοί αερολυμάτων για να παρέχουν ανοίγματα (cut-points) των 10 µm (με 50% απόδοση συλλογής) για τους διχοτομικούς δειγματολήπτες. Ένας τύπος λειτουργεί ως ξεχωριστή μονοβάθμια συσκευή ενσφηνωσης (Σχήμα 3.18). Αφού εισέλθουν στο σημείο εισαγωγής και περάσουν μέσα από ένα μικροσκοπικό κόσκινο (bug screen), τα σωματίδια του δειγματοληπτικού αέρα επιταχύνονται, καθώς περνούν μέσω ενός ακροφυσίου, ώστε να φτάσουν στην υπομονάδα ενσφηνωσης. Εξαιτίας της ορμής τους, τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από τα 10 µm της εσοχής της εισόδου, ενσφηνώνονται πάνω στην επιφάνεια (στόχο) της υπομονάδας της συσκευής ενσφηνωσης. Τα λεπτά σωματίδια ανέρχονται στην υπομονάδα ενσφηνωσης και περνούν στον εικονικό ενσφηνωτή της διχοτομικής συσκευής. Οι υπόλοιπες εισοδοί αερολυμάτων χρησιμοποιούν κυκλώνα, ώστε να απομακρύνουν τα σωματίδια, που έχουν διάμετρο μεγαλύτερη των 10 µm της, από την εσοχής εισόδου του αέρα και προτού ο αέρας αυτός να εισαχθεί στον κάθετο ενσφηνωτή.



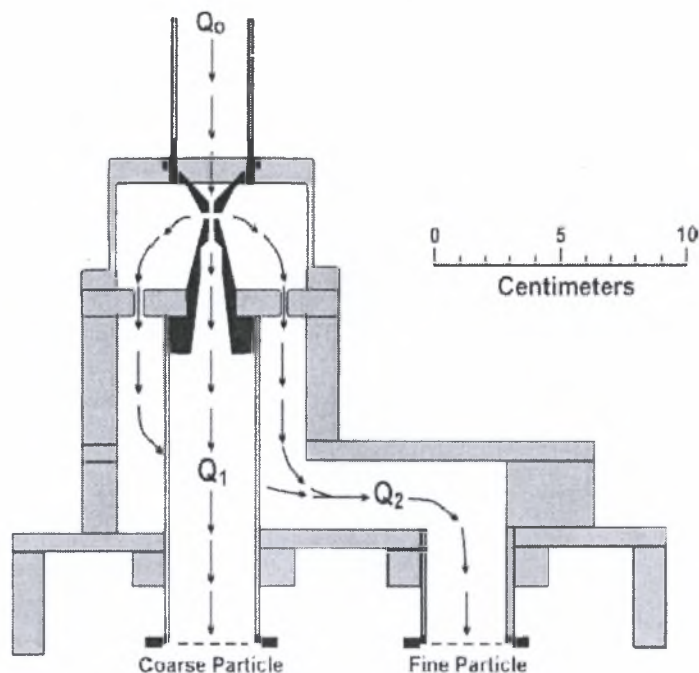
Σχήμα 3.25 - Χειροκίνητος διχοτομικός δειγματολήπτης.

Εξαιτίας των συμμετρικών τους σχεδιασμών, καμιά από τις δύο εισόδους δεν επηρεάζεται από τη φορά του αέρα. Μάλιστα, ο αέρας που κινείται από 2-24 km/h έχει αμελητέα επίδραση στα ανοίγματα των εισόδων αέρος.

Το Σχήμα 3.25 απεικονίζει ένα χειροκίνητο διχοτομικό δειγματολήπτη. Οι συσκευές αλλάζουν αυτόματα σε φίλτρα λεπτών και χονδροειδών σωματιδίων, που είναι διαθέσιμα στην αγορά.

Απόδοση συλλογής των αδρανειακών συσκευών δειγματοληψίας

Αν και η αρχή λειτουργίας είναι η ίδια για όλους τους τύπους των αδρανειακών συσκευών δειγματοληψίας, οι παράμετροι είναι σε μεγάλο βαθμό διαφορετικοί για το απλό μονοβάθμια ή τον διαδοχική συσκευή ενσφήνωσης απ' ότι για το φυγοκεντρικό ή το κυκλωνικό δειγματολήπτη. Σε αυτό το υποκεφάλαιο, οι αναφορές στο σωματιδιακό μέγεθος εννοούν αεροδυναμικό μέγεθος ή διάμετρο (διάμετρος Stokes), όπου ορίστηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Η απόδοση της σωματιδιακής συλλογής για συσκευές αδρανειακής ενσφήνωσης ορίζεται με πολλούς διαφορετικούς τρόπους αφού η απόδοση συλλογής μιας συσκευής συγκράτησης είναι συνάρτηση πολλών παραμέτρων με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μόνο μία καθιερωμένη και ευρέως αποδεκτή.



Σχήμα 3.26 - Διχοτομικός δειγματολήπτης.

Η απόδοση συλλογής μιας συσκευής μπορεί να οριστεί ως ο λόγος του αριθμού των σωματιδίων που χτυπώνε πάνω σε ένα εμπόδιο προς τον αριθμό των σωματιδίων που θα μπορούσαν να έχουν χτυπήσει στο εμπόδιο, αν δεν υπήρχε απόκλιση των ροϊκών γραμμών.

Για τους σκοπούς αυτής της μελέτης, η απόδοση συλλογής θα ορίζεται απλά ως ο αριθμός των σωματιδίων ενός τυχαίου ρεύματος αερολύματος που ενσφηνώνονται στην επιφάνεια συλλογής της δειγματοληπτικής συσκευής. Η απόδοση της ενσφίνωσης στη γραφική της απεικόνιση συναρτήσεως του σωματιδιακού μεγέθους, ακολουθεί μια καμπύλη σιγμοειδούς μορφής, τέτοια ώστε να υπάρχει ένα ελάχιστο μέγεθος κάτω από το οποίο να μη συλλέγεται κανένα σωματίδιο και ένα μέγιστο μέγεθος πάνω από το οποίο όλα τα σωματίδια συλλέγονται. Για μια σωστά σχεδιασμένη συσκευή ενσφίνωσης ή πρόσκρουσης, πρέπει κυρίως να ληφθεί υπόψη, ότι υπάρχουν πολύ μικρές διαφορές του σωματιδιακού μεγέθους της τάξης των μικρομέτρων.

Ιδιότητες των αερολυμάτων που επιδρούν στην απόδοση της αδρανειακής συλλογής

Για ορισμένες συσκευές συλλογής, κάποιες ιδιότητες των αερολυμάτων επιδρούν στην απόδοση της συλλογής, όπως:

- **Σωματιδιακό μέγεθος**

Για κάθε συσκευή υπάρχει ένα ελάχιστο σωματιδιακό μέγεθος, κάτω από το οποίο δεν συλλέγονται σωματίδια, και ένα μέγιστο σωματιδιακό μέγεθος, πάνω από το οποίο όλα τα σωματίδια συλλέγονται ή απομακρύνονται από το δειγματοληπτικό ρεύμα. Πάνω από 50 μm , παρατηρείται απώλεια κάποιων σωματιδίων εξαιτίας επικόλλησης τους πάνω στα τοιχώματα της δειγματοληπτικής συσκευής. Σωματίδια και σταγονίδια, μεγαλύτερα από περίπου 200 μm , σπάνια θα βρεθούν στην δειγματοληπτική περιοχή στο διηθητικό μέσο, διότι θρυμματίζονται ή χάνονται πάνω στα τοιχώματα της συσκευής. Όμως και σωματίδια διαμέτρου κάτω από 0,5 μm είναι δύσκολο να συλληθούν από αδρανειακές συσκευές, καθώς η ορμή τους δεν διαφέρει από εκείνη του αέρα και επομένως δεν αποκλίνουν άμεσα. Πολλές συσκευές αδράνειας έχουν υψηλή απόδοση συλλογής για σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη περίπου 0,5 μm . Πολλές από τις συσκευές απαιτούν απόδοση συλλογής ποσοστού περίπου 100% για σωματίδια που το μέγεθος τους κυμαίνεται από 0,5 μm έως 10 μm .

- **Σωματιδιακή πυκνότητα**

Οι συσκευές ενσφίνωσης είναι αποδοτικοί συλλέκτες των σωματιδίων με υψηλή πυκνότητα κι έχουν χρησιμοποιηθεί και για δειγματοληψία σκόνης πλουτωνίου από την ατμόσφαιρα. Τα πολύ λεπτά σωματίδια (μικρότερα από 1 μm) υψηλής πυκνότητας μπορούν να συλληθούν αποδοτικά μόνο όταν η ισοδύναμη αεροδυναμική τους διάμετρος είναι μεγαλύτερη από 1 μm .

- **Ιδιότητες ρευστών αερολυμάτων**

Οι φυσικές ιδιότητες ενός αερολύματος μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση συλλογής ενός αδρανειακού συλλέκτη. Για παράδειγμα, κάθε παράγοντας που επιδρά στο ιξώδες του αερίου, όπως η θερμοκρασία, μπορεί συνακόλουθα να επηρεάσει και την απόδοση συλλογής.

Ιδιότητες των δειγματοληπτικών συσκευών που επιδρούν στην απόδοση συλλογής

Οι συσκευές συγκράτησης και πρόσκρουσης είναι σχεδιασμένες για δειγματοληψία ποικίλων αερολυμάτων. Η απόδοση της συλλογής για κάποιο αερόλυμα μπορεί να βελτιστοποιηθεί με προσεκτικό σχεδιασμό, λαμβάνοντας υπόψη κάποιες παραμέτρους, όπως:

- **Μέγεθος στενού ανοίγματος εκροής**

Το μέγεθος του ανοίγματος εκροής (jet) μιας συσκευής ενσφήνωσης επιδρά στην απόδοση συλλογής, επηρεάζοντας την ταχύτητα με την οποία το τυχαίο αέριο ρεύμα προσκρούει πάνω στην επιφάνεια συλλογής. Όταν το μέγεθος του ανοίγματος εκροής ελαττώνεται, η ταχύτητα συγκράτησης αυξάνεται, όπως δείχνει η σχέση:

$$V = Q / A \quad (3.6)$$

όπου: **V** είναι ταχύτητα του αέρα, **Q** είναι η ογκομετρική παροχή και **A** η επιφάνεια του ανοίγματος.

Σε μια πολυβάθμια συσκευή ενσφήνωσης, οι ταχύτητες των ανοιγμάτων εκροής κυμαίνονται από μερικά m/s στο πρώτο στάδιο, έως και μεγαλύτερες από 50 m/s στο τελευταίο στάδιο. Τα αντίστοιχα ανοίγματα, κατά τη ροή του αέρα, κυμαίνονται από περίπου 70 mm² στο πρώτο στάδιο μέχρι και λιγότερο από 5 mm² στο τελευταίο στάδιο. Πολλές τέτοιες συσκευές πολλαπλών βαθμίδων λειτουργούν σε ρυθμό ροής που πλησιάζει τα 18 L/min και επομένως προσεγγίζει τον ανθρώπινο ρυθμό αναπνοής. Επομένως, ο ρυθμός ροής (ή παροχή) επηρεάζει έντονα την απόδοση δειγματοληψίας μιας συσκευής

- **Σχήμα του στενού ανοίγματος εκροής**

Μελέτες για την απόδοση ενσφήνωσης έδειξαν ότι υπάρχουν μικρές μόνο διαφορές στην απόδοση συλλογής μεταξύ κυκλικών και ορθογώνιων ανοιγμάτων εκροής.

- **Απόσταση στενού ανοίγματος εκροής από την επιφάνεια συλλογής**

Η απόσταση μεταξύ του ανοίγματος εκροής και της επιφάνειας συλλογής καθορίζει το βαθμό απόκλισης του ρεύματος αερολύματος. Με την μείωση της απόστασης μεταξύ του ανοίγματος εκροής και της επιφάνειας συλλογής, η γωνία απόκλισης του ρεύματος αερολύματος αυξάνεται. Απαιτείται μεγάλη γωνία απόκλισης με στόχο την απομάκρυνση των λεπτών σωματιδίων από ένα ρεύμα αερολύματος. Σε μια τυπική διαδοχική συσκευή ενσφήνωσης, με ένα άνοιγμα εκροής

σε κάθε βαθμίδα, η απόσταση από το άνοιγμα εκροής ως την επιφάνεια συλλογής διαδοχικά μειώνεται σε κάθε στάδιο.

- **Επιφάνεια συλλογής**

Λεπτομερείς μελέτες για την απόδοση συλλογής, ως συνάρτηση του σχήματος της επιφάνειας συλλογής, έχουν διεξαχθεί για σφαιρικές, κυλινδρικές και επίπεδες επιφάνειες με κυκλικό και ορθογώνιο σχήμα. Στις περισσότερες εφαρμογές χρησιμοποιούνται επίπεδες επιφάνειες συλλογής λόγω του ότι η σωματιδιακή συνοχή είναι μεγαλύτερη σε αυτές τις επιφάνειες.

Περιορισμοί και πηγές σφάλματος στην αδρανειακή συλλογή

Εγγενή σφάλματα στη δειγματοληψία

Σε πολλές περιπτώσεις είναι αδύνατο να χαρακτηριστεί ένα σύστημα χωρίς να μεταβληθεί υπό την επίδραση της ίδιας της μέτρησης. Με άλλα λόγια, τα σωματίδια που συλλέγονται από μια συσκευή συγκράτησης δεν μπορούν να εκφράσουν επαρκώς τη σωματιδιακή ύλη και την συγκέντρωσή της, όπως ήταν αυτή αιωρούμενη στον ατμοσφαιρικό αέρα. Υπάρχουν λοιπόν ορισμένες εγγενείς πηγές σφάλματος κατά την διαδικασία συγκράτησης και πρόσκρουσης.

- **Σωματιδιακή θρυμματίση**

Τα σωματίδια (μεγαλύτερα από 200 μm) και συσσωματώματα είναι εύκολο να θρυμματιστούν κατά την ενσφίνωση ή πρόσκρουση, ενώ στις μεγάλες ταχύτητες που επιτυγχάνονται σε μερικές συσκευές, σε σωματίδια με διάμετρο 2-3 μm, μπορούν να θρυμματιστούν. Σε μελέτες που εξετάζουν τον αριθμό των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου του αέρα, ο θρυμματισμός των σωματιδίων κατά την συλλογή καταλήγει σε λαθασμένα αποτελέσματα. Σε μελέτες της κατανομής του μεγέθους μπορεί να εμφανιστούν λιγότερα μεγάλα σωματίδια και περισσότερα μικρά σωματίδια απ' αυτά που πραγματικά υπάρχουν μέσα σε ένα αερόλυμα.

- **Αναπήδηση, επανείσοδος των σωματιδίων και απώλειες στα τοιχώματα**

Σε μεγάλες ταχύτητες ενσφίνωσης ένας μικρός αριθμός από τα σωματίδια που συλλέγονται μπορεί να επανεισέλθει εντός του αερίου ρεύματος. Αυτό συμβαίνει πιο συχνά με τμήματα μεγάλων σωματιδίων, που έχουν θρυμματιστεί προσκρούοντας πάνω στην επιφάνεια συλλογής. Μερικά από αυτά τα κομμάτια των θρυμματισμένων σωματιδίων μπορούν να χαθούν από το δείγμα, αφού έχουν επικολληθεί πάνω στα

τοιχώματα του μετρητικού οργάνου. Τέλος, μερικά από αυτά τα μεγάλα σωματίδια μπορεί να επικολλήσουν ή ενσφηνωθούν άμεσα στα τοιχώματα του οργάνου.

- **Περιορισμένη ποσότητα δείγματος**

Η μικρή ποσότητα του συλλεχθέντος δείγματος, επίσης, περιορίζει την επιλογή των αναλυτικών μεθόδων, ιδιαίτερα σε αυτές με υψηλή ακρίβεια. Ακόμη, απαιτείται προσοχή ώστε να διατηρηθεί ανέπαφο όλο το υλικό του δείγματος, αφού η απώλεια λίγων μg του δείγματος καθίσταται σημαντική.

- **Απώλειες κατά την συλλογή**

Εάν συλλεχθεί μεγάλη ποσότητα σωματιδιακής ύλης πάνω στην επιφάνεια συλλογής, σωματίδια που διαδοχικά συλλέχθηκαν, μπορούν να χαθούν εξαιτίας της επανεισόδου, καθώς, αντί για την επιφάνεια συλλογής, χτυπούν τα σωματίδια που έχουν ήδη συλλεχθεί. Ένα φαινόμενο, που ονομάζεται «εικονική» επικάθιση (ghost depositing) συμβαίνει, όταν αναπηδούν σωματίδια πάνω στην επιφάνεια συλλογής και εναποτίθενται ξανά εξαιτίας της αναπτυσσόμενης δίνης.

Για τα αερολύματα που περιέχουν ομίχλη ή σταγονίδια, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή ώστε να αποφευχθεί η συλλογή μεγάλης ποσότητας υλικού. Σε περίπτωση που συλλεχθούν πολλά σταγονίδια τότε θα συνενωθούν πάνω στην επιφάνεια συλλογής.

- **Ανεπαρκής σωματιδιακή ανάλυση κατά την ανάλυση μεγέθους**

Σωματίδια που συλλέγονται πολύ κοντά και το ένα πάνω στο άλλο, μπορεί να παρουσιάσουν σφάλμα στη συγκέντρωση και στην μέτρηση μεγέθους, εξαιτίας της αδυναμίας οπτικής εξέτασης των σωματιδίων και των συμπαγών μαζών αυτών των σωματιδίων. Ωστόσο, αν ένα αντιπροσωπευτικό τμήμα του συλλεχθέντος υλικού επανατοποθετηθεί κατάλληλα, αυτά τα προβλήματα μπορούν να ελαχιστοποιηθούν.

Σφάλματα συσχετιζόμενα με τη βαθμονόμηση των συσκευών συλλογής

Όταν οι αδρανειακές συσκευές χρησιμοποιούνται για την μέτρηση του σωματιδιακού μέγεθος ή την καταγραφή της μάζας, τότε το όργανο πρέπει να βαθμονομηθεί. Η απόδοση της σωματιδιακής συλλογής πρέπει να καθοριστεί ως μια συνάρτηση της επιθυμητής παραμέτρου (μεγέθους ή μάζας). Μια μέθοδος βαθμονόμησης είναι να καθοριστεί εμπειρικά η απόδοση συλλογής εντός του

εργαστηρίου. Σε αυτή τη διαδικασία, μια γνωστή ποσότητα μονοδιασπαρμένου αερολύματος (ένα αέριο ρεύμα με ένα σωματιδιακό μέγεθος αιωρούμενο μέσα σε αυτό) περνά μέσα από τη συσκευή. Η ποσότητα του υλικού που συλλέγεται από κάθε στάδιο, ζυγίζεται. Από τη ποικιλομορφία του μεγέθους του μονοδιασπαρμένου αερολύματος μπορούν να προσδιοριστούν τα σημεία εισόδου κάθε σταδίου.

3.3.2 Δειγματοληψία διήθησης

Η δειγματοληψία διήθησης (filtration sampling) ή ένας συνδυασμός δειγματοληψίας διήθησης και αδράνειας, είναι ο κοινότερος τρόπος που χρησιμοποιείται για την συλλογή των ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Τα διηθητικά μέσα έχουν σχετικά χαμηλό κόστος, αποθηκεύονται εύκολα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διαδοχικές αναλύσεις. Τα διηθητικά μέσα συλλαμβάνουν τα σωματίδια από ένα αέριο ρεύμα με διαφορετικούς μηχανισμούς. Αυτοί οι μηχανισμοί περιλαμβάνουν απευθείας ανάσχεση, κάθετη απόθεση, απόθεση λόγω διάχυσης, ηλεκτροστατική έλξη, και βαρυτική έλξη και παρακάτω θα αναλυθούν λεπτομερώς. Ο κυρίαρχος μηχανισμός εξαρτάται από την παροχή, από την σύνθεση και την φύση των σωματιδίων και τον τύπο του μέσου διήθησης.

Παρακάτω θα παρουσιαστούν τα βασικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αέριας δειγματοληψίας με φίλτρα, η θεωρία διήθησης και μερικά απαραίτητα κριτήρια για την επιλογή του μέσου διήθησης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα εξειδικευμένο δειγματοληπτικό πρόγραμμα. Αν και ο όρος «μέσα διήθησης» μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ένα μεγάλο αριθμό μέσων όπως ο υαλοβάμβακας, ο κρύσταλλος χαλαζία, Teflon και πολυμερικά υλικά, εδώ θα περιοριστεί στα πιο κοινώς χρησιμοποιούμενα φίλτρα και μέσα διήθησης για δειγματοληψία σωματιδιακής ύλης.

Πλεονεκτήματα

Η δειγματοληψία διήθησης έχει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων. Ένα κύριο πλεονέκτημα είναι ο εύχρηστος χειρισμός του μεγάλου όγκου ροής. Μερικά δειγματοληπτικά όργανα σκόνης, όπως οι μικροσκοπικοί προσκρουστήρες και οι θερμικοί κατακρημνιστές δεν έχουν την δυνατότητα για τόσο μεγάλους ρυθμούς ροής. Επίσης μετά την συλλογή, το διηθημένο δείγμα είναι συνήθως εύκολα διαθέσιμο για απευθείας εξέταση.

Ο αριθμός του μεγέθους των διαθέσιμων διηθητικών μέσων οδηγεί και σε ένα άλλο πλεονέκτημα. Αλλάζοντας το μέγεθος του χαρτιού διήθησης, ο όγκος των αερίων δειγμάτων μπορεί να μεταβληθεί, ενώ διατηρείται ίδιος ο γραμμικός ρυθμός ροής που περνά από το φίλτρο. Η ποικιλία των διηθητικών μέσων εκτείνεται πιο πέρα από το ζήτημα μεγέθους μόνο. Τα κατάλληλα φίλτρα μπορούν να θεωρηθούν ικανά για δειγματοληψία ενός μεγάλου εύρους περιβαλλοντικών συνθηκών όπως θερμοκρασία, υγρασία και φορτία σκόνης. Επιπλέον, τα φίλτρα μπορούν να βρεθούν ότι είναι κατάλληλα για ανάλυση του σχήματος των σωματιδίων με μικροσκοπική εξέταση.

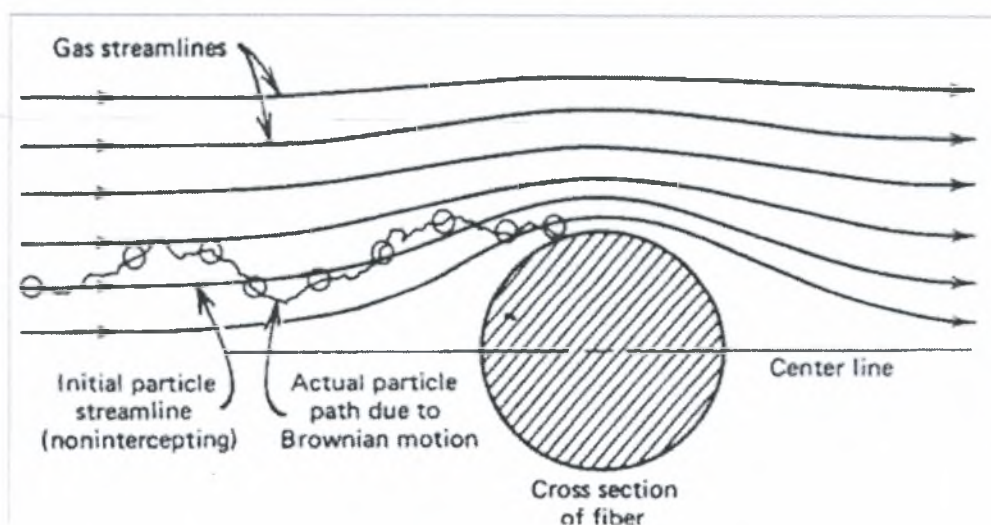
Μειονεκτήματα

Η χρήση διηθητικών μέσων για δειγματοληψία είναι αυτονόητο ότι παρουσιάζει και δυσκολίες. Ένα μειονέκτημα σχετίζεται με την ποικιλία φυσικών και χημικών ιδιοτήτων μεταξύ της ποσότητας των δειγμάτων οποιοδήποτε φίλτρου. Στην περίπτωση που εξετάζεται κάποια αδρανειακή συσκευή, όπου έχουν καθοριστεί τα λειτουργικά του χαρακτηριστικά, τότε αυτά θα πρέπει να παραμείνουν αμετάβλητα. Από την άλλη, στην δειγματοληψία διήθησης, το μέσο αλλάζει μεταξύ της κάθε δειγματοληψίας. Αν και τα φίλτρα μπορούν να ελαχιστοποιούν την ποικιλία μεταξύ των ειδικών φίλτρων ενός εξειδικευμένου τύπου, είναι πιο συνηθισμένο να βρεθούν μερικές διαφορές στην απόδοση, ειδικά μεταξύ πολλών διαφορετικών φίλτρων. Μια άλλη περίπτωση, στην οποία τα φίλτρα αποτελούν μειονέκτημα είναι σε σχέση με την μέθοδο που επιλέχθηκε για την ταξινόμηση του σωματιδιακού μεγέθους. Ένας διαδοχικός προσκρουστήρας θα μπορούσε να σχεδιαστεί, ώστε σωματίδια διαφορετικού μεγέθους να μπορούν να συλλέγονται σε διαφορετικές βαθμίδες του. Βέβαια, ο διαχωρισμός μεγέθους δεν μπορεί να διεξαχθεί με διηθητικά μέσα, παρόλο που είναι δυνατές μερικές διαβαθμίσεις.

Η πιο κοινή παρανόηση σχετικά με την αέρια διήθηση είναι ότι θεωρείται ως ένας μηχανισμός κοσκίνισματος. Εάν ίσχυε κάτι τέτοιο, μόνο τα σωματίδια, που θα ήταν μεγαλύτερα από το μέγεθος ενός πόρου, θα μπορούσαν να παγιδευτούν και η θεωρία της συλλογής θα ήταν σχετικά απλή. Στην αέρια διήθηση, παρατηρούνται αρκετοί μηχανισμοί που συνεισφέρουν στην συλλογή σωματιδιακής ύλης. Ο βαθμός στον οποίο ο καθένας συνεισφέρει είναι συνάρτηση κάποιων παραμέτρων που παρατίθενται παρακάτω (Cadle, 1975).

- Διάχυση

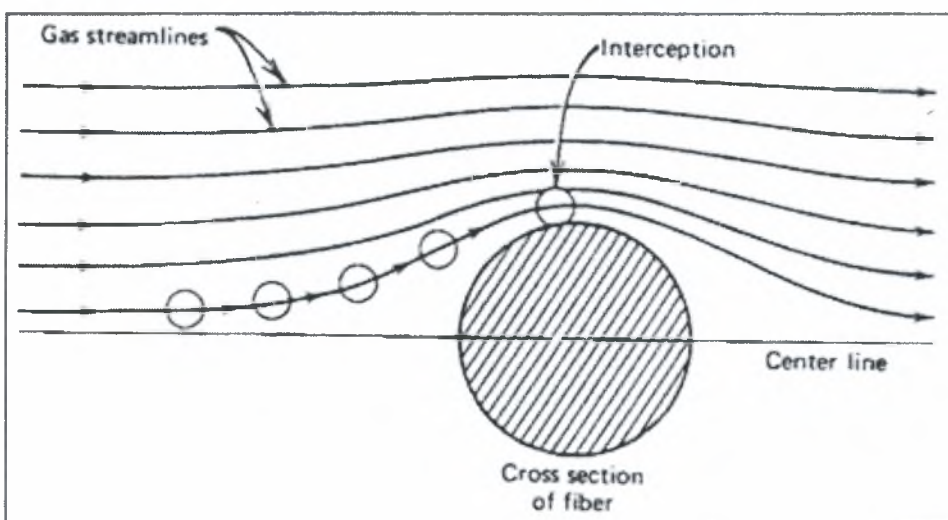
Η διάχυση (diffusion) ορίζεται ως η ακανόνιστη κίνηση (κίνηση Brown) των σωματιδίων (συνήθως μικρότερα από $0,5 \mu\text{m}$), που αιωρούνται σε ένα ρευστό, όπου στην προκειμένη περίπτωση το ρευστό είναι ο αέρας του περιβάλλοντος. Η συλλογή των σωματιδίων πάνω σε διηθητικό μέσο μέσω διάχυσης εξαρτάται από τον βαθμό της σωματιδιακής συγκέντρωσης μεταξύ του διηθητικού μέσου και του αέρα που περνά μέσα από τις ίνες. Τα σωματίδια στην περίπτωση που έχουν υψηλή συγκέντρωση στο αέριο ρεύμα διαχέονται πάνω στις ίνες του φίλτρου, όπου εκεί η συγκέντρωση είναι σχεδόν μηδενική. Η θεωρία διάχυσης επιπλέον καταδεικνύει ότι όταν τα σωματίδια, σε κάποια χρονική στιγμή, έρχονται σε επαφή με το φίλτρο, τότε παραμένουν εκεί. Η συμβολή της διάχυσης εξαρτάται από τον χρόνο διέλευσης των σωματιδίων μέσα από το φίλτρο. Άρα, ο μεγαλύτερος χρόνος διέλευσης συνεπάγεται και μεγαλύτερη συνεισφορά της διάχυσης. Η ποσότητα διάχυσης θα εξαρτάται, τότε, από το γραμμικό ρυθμό ροής, το πάχος του φίλτρου, το μέγεθος των σωματιδίων, την ενδιάμεση των φίλτρων απόσταση και την σωματιδιακή συγκέντρωση στον αέρα (αριθμός Peclet). Σε γενικές γραμμές δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως βασικός μηχανισμός. Η παραπάνω περιγραφή του μηχανισμού της διάχυσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.27.



Σχήμα 3.27 – Ο μηχανισμός της διάχυσης.

- **Ανάσχεση**

Η άμεση ανάσχεση (interception) μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι αντίστοιχη της μηχανικής διήθησης. Ο μηχανισμός ανάσχεσης λαμβάνει χώρα, όταν ένα σωματίδιο (μέσου μεγέθους), που ακολουθεί τις ροϊκές γραμμές του κινούμενου αερίου ρεύματος, έρχεται σε απόσταση με το υλικό διήθησης (ίση ή λιγότερη της σωματιδιακής ακτίνας), αλλά είναι αδύνατο να ακουμπήσει στο διηθητικό μέσο και να συγκρατηθεί από αυτό. Όπως και σε ένα απλό φιλτράρισμα, αυτό το είδος συλλογής επικρατεί εκεί όπου τα σωματίδια είναι μεγαλύτερα σε διάμετρο από την ενδιάμεση απόσταση των ινών ή το μέγεθος του πόρου. Η αποτελεσματικότητα της άμεσης ανάσχεσης αυξάνεται, όσο αυξάνεται και το σωματιδιακό μέγεθος. Επίσης, παρατίθεται σχήμα για την επεξήγηση του παραπάνω μηχανισμού (Σχήμα 3.28)

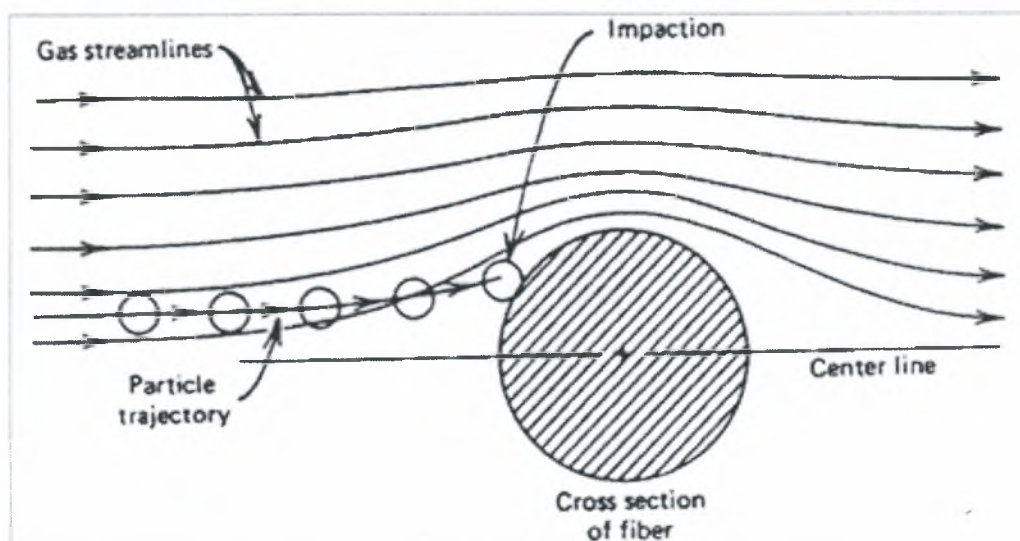


Σχήμα 3.28 – Ο μηχανισμός της ανάσχεσης.

- **Πρόσκρουση**

Καθώς ένα σωματίδιο μεταφέρεται μέσα σε ένα αέριο ρεύμα, ο βαθμός της αδράνειας του εξαρτάται από την μάζα και την ταχύτητα του. Όταν αναπτυχθεί επαρκής αδρανειακή δύναμη, τότε το σωματίδιο, καθώς αλλάζει η διεύθυνση του αέρα, θα εκτραπεί από τις ροϊκές γραμμές και θα προσκρούσει πάνω στο εμπόδιο (το διηθητικό μέσο). Δηλαδή, εάν ένα σωματίδιο χτυπήσει σε μια ίνα του φίλτρου εξαιτίας της αδράνειας του, κατά το πέρασμα του αερίου ρεύματος γύρω από την ίνα του φίλτρου, τότε το σωματίδιο αυτό θα συλληχθεί. Ο μηχανισμός της αδρανειακής συλλογής παίζει σημαντικό ρόλο όπου εμφανίζονται υψηλές γραμμικές ταχύτητες της αέριας ροής (Σχήμα 3.29). Η αύξηση του σωματιδιακού μεγέθους και η μείωση της

διαμέτρου της ίνας (ή της διαμέτρου του πόρου) βελτιώνει τη συνολική απόδοση της αδρανειακής συλλογής. Σημειώνεται ότι αυτός ο μηχανισμός μαζί με την ανάσχεση αποτελούν τους κυρίαρχους μηχανισμούς κατά την διήθηση.



Σχήμα 3.29 – Ο μηχανισμός της πρόσκρουσης (ή ενσφίνωσης).

- **Ηλεκτροστατική δύναμη**

Εάν ένα σωματίδιο αερολύματος φέρει ηλεκτρικό φορτίο και η ίνα του φίλτρου φέρει αντίθετο φορτίο, το σωματίδιο θα προσελκυστεί από το διηθητικό μέσο. Πολλοί ερευνητές πιστεύουν ότι ένας τέτοιος μηχανισμός διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην δειγματοληψία του αέρα. Πολλά πειράματα τους απέδειξαν ότι τόσο τα ατμοσφαιρικά σωματίδια όσο και τα μέσα διήθησης φέρουν ηλεκτρικό φορτίο και με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η συλλογή. Δεν είναι αρκετά γνωστή η σημασία αυτής της επίδρασης, αλλά ενδεχομένως συνεισφέρει στην διαδικασία συλλογής σωματιδίων μικρότερων του μεγέθους του πόρου.

- **Συνδυαζόμενοι παράγοντες**

Κατά την διάρκεια της ίδιας της διήθησης όλοι οι παραπάνω μηχανισμοί συλλογής δρουν ταυτόχρονα με αποτέλεσμα να είναι συχνά δύσκολο να διαχωρίσεις τον έναν από τον άλλον. Παράλληλα εμπλέκονται και άλλοι μηχανισμοί όπως η βαρυτική καθίζηση, γεγονός που περιπλέκει περισσότερο την μελέτη για την σωματιδιακή δειγματοληψία. Και οι τέσσερις μηχανισμοί συλλογής, που

προαναφέρθηκαν, καταδεικνύουν ότι όταν το σωματίδιο αγγίζει το υλικό του φίλτρου, τότε παραμένει εκεί. Στην πραγματικότητα όμως παρατηρείται επανείσοδος των σωματιδίων ως αποτέλεσμα της ροής μέσα από το φίλτρο, συμπαρασύροντας υλικό που ήταν εναποθεθειμένο σε μικρή απόσταση, προτού τα σωματίδια εγκλωβιστούν για ακόμη μια φορά από τις ίνες του φίλτρου. Αυξάνοντας την ταχύτητα του μετώπου του φίλτρου (δηλαδή τη ταχύτητα κατά μήκος του μετώπου ή της επιφάνειας του φίλτρου), αυξάνονται και οι πιθανότητες επανεισόδου.

Απόδοση συλλογής των διηθητικών μέσων

Σε κάθε διαδικασία όπου έχει γίνει προσπάθεια να συσχετιστεί το δείγμα με την σωματιδιακή συγκέντρωση εντός του περιβάλλοντος, θα πρέπει να είναι γνωστός ο όγκος του καθαρού δείγματος. Κατά την δειγματοληψία της ατμοσφαιρικής σωματιδιακής ύλης με διήθηση, δεν συλλέγονται όλα τα σωματίδια και αυτό υποδηλώνει ότι κανείς μηχανισμός συλλογής δεν είναι 100% αποδοτικός. Συνεπώς, δεν επαρκεί να γνωρίζουμε μόνο πόσος όγκος αέρα έχει περάσει μέσα από τα φίλτρα, αλλά και το κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων που συλλέχθηκαν. Η απόδοση συλλογής πρέπει να οριστεί σε σχέση με διάφορες παραμέτρους. Το πιο σύνηθες είναι να προσδιορίσουμε την ποσοστιαία διείσδυση (ποσοστό επί της εκατό που περνά μέσα από τα φίλτρα) ενός καθορισμένου σωματιδιακού μεγέθους, ως συνάρτηση της γραμμικής ταχύτητας (ογκομετρικός ρυθμός ροής που κατανέμεται πάνω στην περιοχή του φίλτρου) μέσα από το φίλτρο. Ένας άλλος τρόπος παρουσίασης της απόδοσης θα μπορούσε να έχει την ποσοστιαία συλλογή ενός δεδομένου σωματιδιακού μεγέθους ως συνάρτηση της γραμμικής ταχύτητας διαμέσου του φίλτρου. Αν και οι αποδόσεις αυτού του τύπου είναι χρήσιμες, είναι αρκετά δύσκολο να χρησιμοποιηθούν για να προσδιορίσουν το κλάσμα των ατμοσφαιρικών σωματιδίων που συλλέγονται εκτός και αν είναι γνωστή η κατανομή του σωματιδιακού μεγέθους που υπάρχει μέσα στην ατμόσφαιρα. Στην βιβλιογραφία, υπάρχει ακόμα ένας τρόπος περιγραφής της απόδοσης της διηθητικής συλλογής. Αυτή είναι η απόδοση συλλογής της μάζας (*Εξίσωση 3.7*) και βασίζεται εξ' ολοκλήρου στο ποσοστό της μάζας των συλλεχθέντων αιωρούμενων σωματιδίων. Αυτό μπορεί να είναι εξαιρετικά παραπλανητικό διότι τα μικρά σωματίδια επικρατούν σε αριθμό και παρόλα αυτά σχηματίζουν ένα μικρό κλάσμα επί του συνόλου της σωματιδιακής μάζας. Η μόνη περίπτωση κατά την οποία η απόδοση της

συλλογής της μάζας θα μπορούσε να παρουσιαστεί ως συνολική απόδοση της σωματιδιακής συλλογής, θα ήταν αν όλα τα σωματίδια είχαν το ίδιο μέγεθος.

$$E_m = \frac{C_m - C_{out}}{C_{out}} \quad (\text{συλλογή μάζας}) \quad (3.7)$$

Χαρακτηριστικά των διηθητικών μέσων

Ένας πολύ μεγάλος αριθμός διαφορετικού τύπου χαρτιών διήθησης είναι διαθέσιμος στην αγορά. Τα διηθητικά μέσα (filters) ταξινομούνται σε διηθητικά μέσα μεμβράνης (membrane filters) και διηθητικά μέσα ινών (fibre filters). Πέρα από αυτόν τον διαχωρισμό και σχετικά με την δειγματοληψία σωματιδιακής ύλης, σε γενικές γραμμές, υπάρχουν οι εξής τέσσερις βασικές κατηγορίες:

- Διηθητικά μέσα με ίνες κυτταρίνης ή κελλουλόζης (cellulose fiber)
- Διηθητικά μέσα με υαλονήματα (glass fiber)
- Διηθητικά μέσα μεικτών ινών (mixed fiber)
- Φίλτρα μεμβράνης (membrane filters)

Αυτές οι βασικές κατηγορίες παρουσιάζονται παρακάτω ακόμα πιο αναλυτικά όσον αφορά στα γενικά χαρακτηριστικά τους και η χρήση τους σε δειγματοληψία και σε χημική ανάλυση (EPA, 2006).

Διηθητικά μέσα με ίνες κυτταρίνης

Τα διηθητικά μέσα αυτής της κατηγορίας καλούνται τυπικά χημικά διηθητικά μέσα. Αυτά έχουν σχεδιαστεί για χρήση σε «υγρή» χημεία, όπου απαιτείται διαχωρισμός υγρών-στερεών. Παρόλο που δεν έχουν σχεδιαστεί με σκοπό την αέρια δειγματοληψία, αρκετά από αυτά τα διηθητικά μέσα έχουν ευρεία εφαρμογή σε αυτή την περιοχή.

Τα διηθητικά μέσα με ίνες κυτταρίνης έχουν δημιουργηθεί για καθαρισμό αντλιών, όπου μπορούν όμως εύκολα να αναφλεχτούν, γεγονός που σημαίνει ότι καθίστανται αναποτελεσματικά σε μεγάλες θερμοκρασίες λειτουργίας. Η χαμηλή περιεκτικότητα αυτών των διηθητικών μέσων σε τέφρα, γενικά τα καθιστά συμβατά όπου απαιτείται η θερμική ή η χημική τεφροποίηση. Γενικά, έλκονται έντονα από την υγρασία και αυτό αποτελεί περιορισμό που σημαίνει ότι η σχετική υγρασία πρέπει να ελέγχεται παράλληλα με τη ζύγιση των φίλτρων, ώστε να εξασφαλιστεί ότι δεν θα

παρουσιαστεί σφάλμα από την απορροφηθείσα υγρασία. Πρόσφατες έρευνες δείχνουν ακόμη ότι απορροφούν αναντιστρεπτά νερό. Συνεπώς χρειάζεται έλεγχος κενού (control blank), όταν παρουσιάζεται η υγρασία ως πρόβλημα. Τέλος, εντείνουν την τεχνητή δημιουργία (artifact formation) θεικών και νιτρικών αλάτων σαν αποτέλεσμα προσρόφησης και οξειδωσης των οξειδωμένων σωματιδίων.

Διηθητικά μέσα με υαλονήματα

Τα διηθητικά μέσα με υαλονήματα έχουν την δυνατότητα να ανθίστανται σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 540° C), και γι' αυτό το λόγο είναι καταλληλότερα όταν πρόκειται να γίνουν πολλές δειγματοληψίες. Έχουν, επίσης, υψηλή απόδοση συλλογής. Σε μερικές περιπτώσεις, οι οργανικές ενώσεις μπορούν να επηρεάσουν τις διαδοχικές αναλύσεις, επομένως το διηθητικό μέσο είναι αυτοαναφλεγόμενο για να απομακρυνθεί το ακάθαρτο υλικό. Το γεγονός αυτό προκαλεί μείωση της τάσης εφελκυσμού και συχνά απαιτείται χρήση ενός βοηθητικού εργαλείου κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας. Τα διηθητικά μέσα με υαλονήματα δεν είναι υδρόφιλα έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περιοχές όπου έχουμε υψηλή υγρασία. Η ύπαρξη ύαλου τα καθιερώνει κύρια επιλογή για πιο διαβρωτικές επιφάνειες. Όλα τα διηθητικά μέσα από αυτή την κατηγορία είναι αρκετά εύθραυστα και θα πρέπει να μεταχειρίζονται με προσοχή. Ακόμη, εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας τους σε άλατα, είναι εξαιρετικά δύσκολο να τεφροποιηθούν από χημικά ή θερμότητα. Γι' αυτό το λόγο, οι διαδικασίες εξαγωγής εκτελούνται πάνω σε αυτά τα φίλτρα, με σκοπό να απομακρυνθεί το δείγμα για τις διαδοχικές χημικές αναλύσεις. Το pH του διηθητικού μέσου μπορεί να επηρεάσει την συλλογή του δείγματος. Προτείνεται να χρησιμοποιούνται αυτά με ουδέτερο pH, διότι παρατηρείται λιγότερη απορρόφηση των όξινων αερίων. Όταν τελείται συγκριτική δειγματοληψία με διηθητικά μέσα διαφορετικών τιμών pH, μπορούν να επιτευχθούν σημαντικά διαφορετικά αποτελέσματα.

Διηθητικά μέσα μεικτών ινών

Αυτά τα διηθητικά μέσα διακρίνονται από τα χαρακτηριστικά των ξεχωριστών ινών που τα συνθέτουν. Η χημική ανάλυση των φίλτρων μεικτών ινών, επίσης, εξαρτάται από τις συνιστώσες των χαρακτηριστικών των ινών που συνθέτουν ένα φίλτρο μεικτού τύπου.

Διηθητικά μέσα μεμβράνης

Αυτά τα μέσα διήθησης αποτελούνται συνήθως από υγρές ζελατίνες κυτταρικών εστέρων, που συνήθως παράγονται σαν κυτταρικό οξικό άλας ή κυτταρικό νιτρικό, πολυβιλνικό χλωρίδιο (polyvinyl chloride), ακρυλονιτρίλιο και Teflon. Αυτά τα φίλτρα είναι περιτυλιγμένα από ένα απαλό και εντελώς επίπεδο υπόστρωμα, ενώ εκτίθενται σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Αυτή η διαδικασία μπορεί να ελέγχει ταυτόχρονα την εσωτερική σύνθεση της μεμβράνης και το μέγεθος των πόρων. Μερικά διηθητικά μέσα δημιουργούνται με απευθείας με πόρους, ενώ άλλα δημιουργούνται αρχικά ως φύλλα και έπειτα γίνονται οι πόροι. Γενικά, είναι πολύ ασταθή και απαιτούν προσεκτικό χειρισμό. Στην αέρια δειγματοληψία αυτά πρέπει να παρεμβάλλονται ανάμεσα από πολυεστερικούς δακτυλίους για να είναι σταθερά και να αποφευχθεί η θραύση. Τα διηθητικά μέσα μεμβράνης δεν ενδείκνυνται σε δειγματοληψίες με υψηλές θερμοκρασίες, καθώς εφαρμόζονται σε θερμοκρασιακό φάσμα περίπου ανάλογο με αυτό των διηθητικών μέσων κελλουλόζης. Το σωματιδιακό μέγεθος, που συλλέγεται, διαπιστώθηκε ότι είναι πολύ μικρότερο από το μέγεθος ενός πόρου και αυτό συμβαίνει εξαιτίας των αναπτυσσόμενων ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Στα διηθητικά μέσα μεμβράνης παρατηρείται πτώση πίεσης, πράγμα που ίσως περιορίζει τον όγκο του αέρα που μπορεί να συλλεχθεί. Ένας άλλος παράγοντας, που περιορίζει τον όγκο που θα μπορούσε να συλλεχθεί, είναι η σταδιακή ανάπτυξη μιας δεύτερης επιφάνειας από σκόνη πάνω στην επιφάνεια του φίλτρου. Αυτό το στρώμα έχει την τάση να διαρρηγνύεται προκαλώντας απώλεια ενός μέρους του δείγματος.

Ένα πλεονέκτημα των διηθητικών μέσων μεμβράνης είναι ότι αυτά είναι κυρίως επιφανειακοί συλλέκτες, συνεπώς, το πρόβλημα της απορρόφησης ακτινοβολίας θεωρείται αμελητέο. Άρα, διαδραματίζουν πρωταγωνιστικό ρόλο, έναντι των άλλων φίλτρων, στις μικροσκοπικές αναλύσεις σωματιδιακού μεγέθους χρησιμοποιώντας εμπότιση με λάδι, το οποίο έχει δείκτη διάθλασης N_D ίσο με αυτόν του διηθητικού μέσου. Μ' αυτό τον τρόπο, το φίλτρο μπορεί να γίνει διάφανο στο φως και να επιτρέπεται η μεταβίβαση φωτός στην μικροσκοπική ανάλυση. Ωστόσο, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή, ώστε να εξασφαλιστεί ότι το N_D των σωματιδίων δεν είναι το ίδιο με το N_D του εμποτισμένου λαδιού. Τα διηθητικά μέσα μεμβράνης μπορούν, επίσης, εύκολα να τεφροποιηθούν αφήνοντας ελάχιστα υπολείμματα. Αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα σε μερικές μελέτες χημικής ανάλυσης.

Τα πιο πολλά μεμβρανώδη μέσα διήθησης είναι εύκολα διαλυτά σε πολλούς οργανικούς διαλύτες, γεγονός που συνεπάγεται την αφαίρεση της σωματιδιακής ύλης με ελάχιστα προβλήματα

Γενικές παρατηρήσεις για τα διηθητικά μέσα

Κανένα είδος μέσου διήθησης δεν είναι απόλυτα κατάλληλο για όλα τα προβλήματα δειγματοληψίας αέρος. Στην επιλογή ενός φίλτρου πρέπει να ληφθούν πολλοί παράγοντες υπόψη :

- τα γενικά χαρακτηριστικά του μέσου διήθησης,
- η απόδοση συλλογής,
- τα υπολείμματα στο υπόβαθρο των φίλτρων,
- οι συνθήκες δειγματοληψίας,
- η ευκολία στην ακολουθούμενη χημική ανάλυση,
- η αυτό-απορρόφηση,
- η αντίσταση στην ροή και
- ο σκοπός για τον οποίο το δείγμα ελήφθη.

Πίνακας 3.1a – Διηθητικά μέσα αέριας δειγματοληψίας και αντιστοιχούμενες χημικές μέθοδοι ανάλυσης για την ανάλυση του συλλεχθέντος δείγματος (EPA, 2005).

Τύπος φίλτρου	Μεγέθη φίλτρου (mm)	Χημικά χαρακτηριστικά	Φυσικά χαρακτηριστικά	Μέθοδος ανάλυσης
Μεμβράνη Teflon-υποστηριζόμενη από πολυπροπυλένιο	47	<ul style="list-style-type: none"> Χαμηλά κενά επίπεδα Καμία ανθρακούχα ανάλυση Αδρανής σε απορρόφηση αερίων Υψηλά επίπεδα στο υπόβαθρο για αναλύσεις PIXE και XRF Χαμηλή υδροσκοπική τάση 	<ul style="list-style-type: none"> Λεπτή μεμβράνη Λευκή αδιαφανής επιφάνεια Υψηλή απόδοση στην σωματιδιακή συλλογή Λειώνει στους 60°C Υψηλή αντίσταση ροής Διάχυση του διαβιβαζόμενου φωτός 	GRAV, PIXE, XRF, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC
Νάilon μεμβράνη	25 37 47	<ul style="list-style-type: none"> Χαμηλά κενά επίπεδα Χαμηλή υδροσκοπική τάση Υψηλή απόδοση συλλογής σε HNO₃ Παθητική απορρόφηση των χαμηλών επιπέδων του NO, NO₂, PAN και SO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> Λεπτή αγνή μεμβράνη νάilon Διάχυση του διαβιβαζόμενου φωτός Υψηλή ροική αντίσταση Λειώνει στους 60°C 1 μm μέγεθος πόρου 	IC, AC
Ασημένια μεμβράνη	25 37	<ul style="list-style-type: none"> Αντίσταση σε χημική προσβολή Παθητική απορρόφηση των οργανικών ατμών Υψηλά κενά επίπεδα Χαμηλή υδροσκοπική 	<ul style="list-style-type: none"> Λεπτή μεμβράνη Γκριζόασπρη επιφάνεια Υψηλή ροική αντίσταση Λειώνει στους 350°C 	GRAV, XRD
Μεμβράνη κελλουλοζικού εστέρα	37 47	<ul style="list-style-type: none"> Διαλύεται από διάφορους οργανικούς διαλύτες Αμελητέα περιεκτικότητα σε τέφρα Χαμηλά κενά βάρους ή 	<ul style="list-style-type: none"> Λεπτή μεμβράνη Λευκή αδιαφανής επιφάνεια Διαθέσιμο σε πολλαπλά μεγέθη πόρων Η επιφάνεια διαχέει το διαβιβαζόμενο φως Λειώνει στους 70°C 	GRAV, OM, TEM, SEM, XRD

Πίνακας 3.1β – Διηθητικά μέσα αέριας δειγματοληψίας και αντιστοιχούμενες χημικές μέθοδοι ανάλυσης για την ανάλυση του συλλεχθέντος δείγματος (EPA, 2005).

Τύπος φίλτρου	Μεγέθη φίλτρου (mm)	Χημικά χαρακτηριστικά	Φυσικά χαρακτηριστικά	Μέθοδος ανάλυσης
Πολυανθρακική μεμβράνη	47	<ul style="list-style-type: none"> • Καθόλου ανθρακούχα ανάλυση • Χαμηλά κενά επίπεδα • Χαμηλά κενά βάρους • Μικρή υδροσκοπική τάση 	<ul style="list-style-type: none"> • Μαλακή λεπτή επιφάνεια με διαδοχικές τριχοειδής τρύπες • Ελαφρώς γκρι, σχεδόν διαυγής επιφάνεια • Ελάχιστη διάχυση του διαβιβαζόμενου φωτός • Διαθέσιμο σε πολλαπλά μεγέθη πόρων • Χρήση για ταξινόμηση του σωματιδιακού μεγέθους • Χαμηλή απόδοση συλλογής για μερικά μεγέθη πόρων • Διατήρηση της στατικής φόρτισης • Μετριάζει την αντίσταση ροής • Λειώνει στους 60°C 	GRAV, OA, OM, SEM, PIXE
Φίλτρο από καθαρό κρύσταλλο χαλαζία	25 37 47 203×254	<ul style="list-style-type: none"> • Περιεκτικότητα μεγάλων και διαφόρων ποσοτήτων από Al και Si • Χαμηλά κενά επίπεδα για ιόντα • Παθητική απορρόφηση των οργανικών ατμών • Μικρή απορρόφηση των HNO₃, NO₂ και SO₂ • Χαμηλή υδροσκοπική τάση 	<ul style="list-style-type: none"> • Λευκή αδιαφανής επιφάνεια • Διάχυση του διαβιβαζόμενου φωτός • Οι άκρες του φίλτρου είναι σε κομμάτια πάνω στους συγκρατητές φίλτρων • Υψηλή απόδοση συλλογής σωματιδιακής • Μετριάζει την ροική αντίσταση • Λειώνει πάνω από τους 900°C 	ICP/AES, ICP/MS, IC, OA, T, TOR, TMO, TOT

Πίνακας 3.1γ – Διηθητικά μέσα αέριας δειγματοληψίας και αντιστοιχούμενες χημικές μέθοδοι ανάλυσης για την ανάλυση του συλλεχθέντος δείγματος (EPA, 2005).

Τύπος φίλτρου	Μεγέθη φίλτρου (mm)	Χημικά χαρακτηριστικά	Φυσικά χαρακτηριστικά	Μέθοδος ανάλυσης
Μεικτές ίνες με κρύσταλλο χαλαζία (φίλτρα κουαρτς με περιεκτικότητα 5% σε βάριο)	203×254	<ul style="list-style-type: none"> Περιεκτικότητα μεγάλων και διάφορων ποσοτήτων από Na, Al και Si καθώς και διάφορα επίπεδα από άλλα μέταλλα Παθητική απορρόφηση των HNO₃, NO₂ και SO₂ Υψηλά κενά βάρους Χαμηλή υδροσκοπική τάση Χαμηλή υδροσκοπική τάση 	<ul style="list-style-type: none"> Λευκή αδιαφανής επιφάνεια Διάχυση του διαβιβαζόμενου φωτός Υψηλή απόδοση σωματιδιακής συλλογής Χαμηλή ροική αντίσταση Γίνεται εύθραυστο κατά την θέρμανση Μπορεί να λειώσει στους 500°C 	GRAV, XRF, PIXE, AA, ICP/AES, ICP/MS, IC, AT, T, TOR, TMO, TOT
Φίλτρο Teflon επικαλυμμένο με υαλονήματα (υαλονήματα βορίου με τραχιά επιφάνεια από στρώση Teflon)	37 47	<ul style="list-style-type: none"> Αδρανές στην απορρόφηση των HNO₃, NO₂ και SO₂ Χαμηλά κενά επίπεδα για ιόντα Χαμηλά κενά βάρους Χαμηλή υδροσκοπική τάση 	<ul style="list-style-type: none"> Χαμηλή ροική αντίσταση Υψηλή απόδοση σωματιδιακής συλλογής Λειώνει στους 60°C αλλά το γυαλί στους 500°C 	GRAV, IC, AC
Υάλινο φίλτρο (με υαλονήματα βορίου)	203×254	<ul style="list-style-type: none"> Απορρόφηση των HNO₃, NO₂, SO₂ και οργανικών ατμών 	<ul style="list-style-type: none"> Λευκή διαυγής επιφάνεια Διάχυση του διαβιβαζόμενου φωτός Υψηλή απόδοση σωματιδιακής συλλογής Χαμηλή ροική αντίσταση Λειώνει στους 500°C 	

Πίνακας 3.1δ– Διηθητικά μέσα αέριας δειγματοληψίας και αντιστοιχούμενες χημικές μέθοδοι ανάλυσης για την ανάλυση του συλλεχθέντος δείγματος (EPA, 2005).

Τύπος φίλτρου	Μεγέθη φίλτρου (mm)	Χημικά χαρακτηριστικά	Φυσικά χαρακτηριστικά	Μέθοδος ανάλυσης
Φίλτρο κελλουλόζης («χάρτινο φίλτρο»)	25 37 47	<ul style="list-style-type: none"> Χαμηλά κενά επίπεδα, με υψηλή καθαρότητα Τα πιο χρήσιμα στην απορρόφηση των αερίων π.χ. HNO₂, SO₂, NH₃ και NO₂ μετά από κορεσμό με αντίδραση χημικών Υδροσκοπικό Απορρόφηση αερίων, ιδιαίτερα ατμό νερού Υψηλό κενό βάρους Καμία ανθρακούχα ανάλυση 	<ul style="list-style-type: none"> Λευκή διαυγής επιφάνεια Διάχυση του διαβιβαζόμενου φωτός Υψηλή μηχανική τάση Χαμηλή απόδοση σωματιδιακής απόδοσης Πολλαπλή ροική αντίσταση Καίγεται στους 150°C 	GRAV, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC

AAS – Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης

AC – Αυτοματοποιημένη χρωματομετρία

GRAV – Βαρομετρία

IC – Χρωματογραφία ιονισμού

ICP/AES – Επαγωγικά συνδεδεμένο πλάσμα με ατομικής απορρόφησης φασματοφωτομετρία

ICP/MS – Επαγωγικά συνδεδεμένο πλάσμα με μαζική φασματοφωτομετρία

INAA – Οργανική ανάλυση ενεργοποίησης νετρονίων

OA – Οπτική απορρόφηση ή φωτεινή μεταβίβαση

OM – Οπτική μικροσκοπία

PIXE – Εκπομπή ακτινών X προκαλούμενη από πρωτόνια

SEM – ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

T – Θερμική ανθρακούχα ανάλυση

TEM – Μικροσκοπία ηλεκτρονιακής μεταβίβασης

TMO – Θερμική μαγγανιακή οξειδωση σε ανθρακούχα ανάλυση

TOR – Θερμική / Οπτική ανάκλαση σε ανθρακούχα ανάλυση

TOT – Θερμική / Οπτική μεταβίβαση σε ανθρακούχα ανάλυση

XRD – Διάχυση ακτινών X

XRF – Φθορισμός ακτινών X

Πίνακας 3.2 - Πίνακας των κυριότερων βάσεων μέσωσ διήθησης, των μεγεθών τους αλλά και των φυσικών τους χαρακτηριστικών (προτεινόμενα από την ΕΡΑ).

Τύπος βάσης φίλτρου	Μέγεθος φίλτρου (mm)	Φυσικά χαρακτηριστικά
Πολυανθρακικό	25 47	<ul style="list-style-type: none"> • Σύνθεση των τμημάτων σε σειρά ή παράλληλα • Η βάση έχει ροϊκή αντίσταση στο ρεύμα εκροής • Υποστηρίζει πλέγμα που έχει δακτύλιο πολυαιθυλικό τύπου O • Επαυξανόμενο τμήμα για πολυσταδιακό δειγματοληπτικό φίλτρο ή δοχείο
Πολύπροπυλενίου	13 25 37 47	<ul style="list-style-type: none"> • Σύνθεση των τμημάτων σε σειρά ή παράλληλα • Η βάση του είναι πολύπροπυλενική ή πολυστιρινική • Υποστηρίζει πλέγμα που έχει δακτύλιο σιλικονούχο τύπου O • Το φίλτρο 37 mm με πολύπροπυλινική βάση
Αλουμινίου ή ανοξείδωτου χάλυβα	25 47	<ul style="list-style-type: none"> • Σε σειρά ή παράλληλα • Ανοξείδωτος χάλυβας στο κόσκινο με δακτύλιο Viton με τύπου O • Έχει προσαρμογές από νάιλον ή προπυλένιο
Ανοξείδωτου χάλυβα	25 47 203×254	<ul style="list-style-type: none"> • Σε σειρά ή παράλληλα • Βάση από ανοξείδωτο χάλυβα • Κόσκινο από ανοξείδωτο χάλυβα ή επινικελομένο
Περφλουοαλκολικού Teflon (PFA)	47	<ul style="list-style-type: none"> • Σε σειρά ή παράλληλα • Βάση, που υποστηρίζει πλέγμα και προσαρμογέα από PFA Teflon • Υποστηρίζει πλέγμα που έχει δακτύλιο Viton τύπου O
Teflon	47	<ul style="list-style-type: none"> • Σε σειρά • Βάση από Teflon

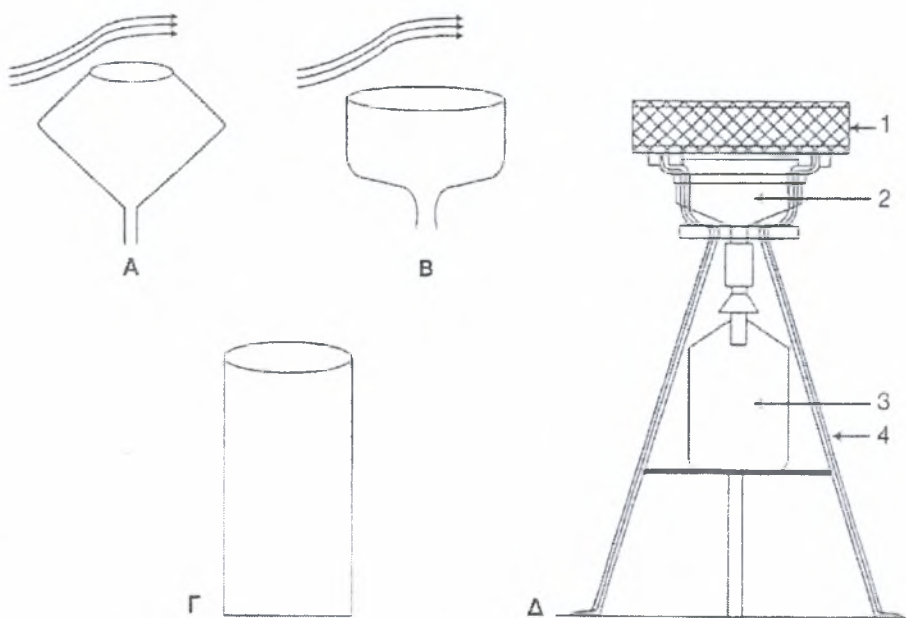
3.3.3 Βαρυτική δειγματοληψία

Η βαρυτική δειγματοληψία (gravitational sampling) αναφέρεται στην ποσότητα της κατακρήμνισης (στερεού ή υγρού), η οποία φτάνει στο έδαφος σε μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Οι δειγματοληπτική χρονική περίοδος είναι περισσότερη από 24 ώρες και μπορεί να ξεπεράσει τις 30 ημέρες.

Τα σωματίδια της ατμόσφαιρας κατακάθονται λόγω βαρύτητας με ταχύτητα ανάλογη του τετράγωνου της ακτίνας τους, σύμφωνα με τον νόμο του Stokes. Η ταχύτητα κατακάθισης του μικρού μεγέθους σωματιδίων είναι χαμηλή σε σχέση με τις κινήσεις των αερίων μαζών, με αποτέλεσμα τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη

από 10 μm να παραμένουν εν αιωρήσει στην ατμόσφαιρα. Τα μεγαλύτερα σωματίδια που καθιζάνουν αποτελούν την πίπτουσα σκόνη (dustfall) ή ξηρή απόθεση (dry deposition). Σε γενικές γραμμές όμως, η βαρυντική δειγματοληψία μπορεί να θεωρηθεί πεπαλαιωμένη έναντι των υπολοίπων που αναλύθηκαν έως τώρα.

Η δειγματοληψία της πίπτουσας σκόνης γίνεται μέσα σε δοχεία, τα οποία ονομάζονται δειγματολήπτες ξηρής απόθεσης. Οι δειγματολήπτες ξηρής απόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο ρύπανσης του περιβάλλοντος. Δεν έχουν καθορισμένο σχήμα και μέγεθος. Συνήθως έχουν την μορφή λεκάνης ή κυλίνδρου με οριζόντια επιφάνεια συλλογής. Στο Σχήμα 3.30 δίνονται μερικοί τύποι ξηρής απόθεσης που χρησιμοποιούνται από διάφορες χώρες στα δίκτυα ελέγχου ατμοσφαιρικής ρύπανσης.



Σχήμα 3.30 – Διάφοροι τύποι δειγματοληπτών ξηρής απόθεσης. Α) Γαλλικό Πρότυπο Β) Αγγλικό Πρότυπο Γ) Νορβηγικό Πρότυπο Δ) Πλήρες σύστημα συλλογής πίπτουσας σκόνης (Αγγλικό πρότυπο) (1. Προστατευτικό πλέγμα, 2. Γυάλινο χωνί, 3. Δοχείο συλλογής, 4. Στήριγμα).

Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται αυτόματοι δειγματολήπτες υγρής (βροχή)-ξηρής απόθεσης, αλλά δεν θα μελετηθούν διότι χρησιμοποιούνται στην δειγματοληψία μετεωρικών κατακρημνισμάτων (βροχή, χιόνι, χαλάσι κ.ά.). το σχήμα του δειγματολήπτη επηρεάζει σημαντικά το μέγεθος (και την ποσότητα) των σωματιδίων που αποτίθενται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την ελεύθερη

πτώση των σωματιδίων της ατμοσφαιρικής σκόνης, μόνο τα μεγαλύτερα και βαρύτερα σωματίδια ακολουθούν μια σχεδόν κατακόρυφη διαδρομή. Αντίθετα, τα μικρότερα και ελαφρύτερα σωματίδια πέφτουν υπό γωνία, το μέγεθος της οποίας εξαρτάται από την διάμετρο και την πυκνότητα τους, καθώς και την ταχύτητα του ανέμου. Η γωνία πρόσπτωσης των σωματιδίων πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν εξετάζεται η απόθεση σωματιδίων γύρω από μία καμινάδα. Ένα πρόβλημα που παρατηρείται συχνά στους δειγματολήπτες πίπτουσας σκόνης είναι η απώλεια δείγματος με το φύσημα του ανέμου. Αυτό αντιμετωπίζεται με την χρησιμοποίηση δοχείων, στα οποία το ύψος είναι δεκαπλάσιο της διαμέτρου.

Συλλέκτες κατακρήμνισης

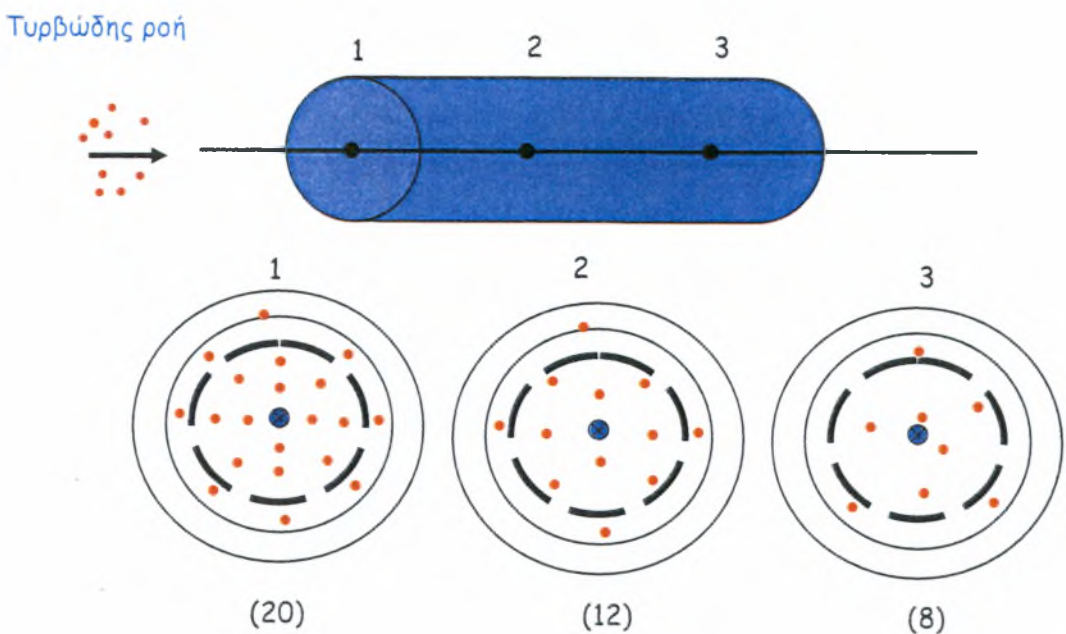
Οι συλλέκτες κατακρήμνισης (precipitation collectors) διακρίνονται σε δύο βασικούς τύπους:

- Συσκευές μη καταγραφής (non-recording)
- Συσκευές καταγραφής (recording)

Ο κατακρημνιστής μη καταγραφής είναι κατασκευασμένος από έναν κύλινδρο, κλειστό από την μία πλευρά και ανοικτό από την άλλη. Το βάθος του υγρού μέσα στον συλλέκτη συνήθως μετριέται με έναν μετρητικό χάρακα βαθμονομημένο σε υποδιαίρεσεις cm ή in. Με στόχο τη βελτίωση της καλύτερης αποσαφήνισης της κατακρήμνισης, όπως στην περίπτωση του επίσημου οργάνου μέτρησης 8-in, ο συλλέκτης κατασκευάζεται σύμφωνα με τις προδιαγραφές του Αμερικανικού Μετεωρολογικού σταθμού (NWS), οι οποίες απαιτούν ένα κλάσμα 10:1 μεταξύ της περιοχής από τον εξωτερικό συλλεκτικό κύλινδρο ως και τον εσωτερικό μετρητικό σωλήνα. Μια χοάνη προσδεμένη πάνω στην συσκευή κατευθύνει την κατακρήμνιση μέσα στον αγωγό συλλογής και ελαχιστοποιεί της απώλειες εξάτμισης. Μια εξειδικευμένη συσκευή μη καταγραφής είναι διαθέσιμη για προγράμματα συλλογής συμπεριλαμβάνοντας χημική ή και ραδιενεργή ανάλυση της κατακρήμνισης. Ο συλλέκτης περιλαμβάνει έναν αισθητήρα, ο οποίος ανιχνεύει την έναρξη και τη λήξη της κατακρήμνισης και αυτομάτως αποδεσμεύει ένα καπάκι για να ανοιγοκλείνει τον μετρητή κατακρήμνισης.

3.3.4 Ηλεκτροστατικοί κατακρημνιστές

Ο διαχωρισμός των σωματιδίων από ένα αέριο ρεύμα χρησιμοποιώντας ηλεκτροστατικούς κατακρημνιστές (electrostatic precipitators) βασίζεται στην άσκηση ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Επειδή η ηλεκτροστατική δύναμη εφαρμόζεται απευθείας πάνω στα σωματίδια αντί να εφαρμοστεί σε ολόκληρο τον όγκο του αερίου, απαιτείται σχετικά λιγότερη ενέργεια για την συλλογή των σωματιδίων ή για την μετακίνηση του αερίου μέσα στον συλλέκτη, συγκριτικά με άλλους μηχανισμούς συλλογής. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των αδρανειακών συλλεκτών το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας χρησιμοποιείται για να οδηγηθεί το αέριο μέσα στο συλλέκτη και η υψηλή απόδοση συλλογής εκφράζεται σε πολύ υψηλές πτώσεις πίεσης.



Σχήμα 3.31 – Αρχή λειτουργίας των ηλεκτροστατικών κατακρημνιστών.

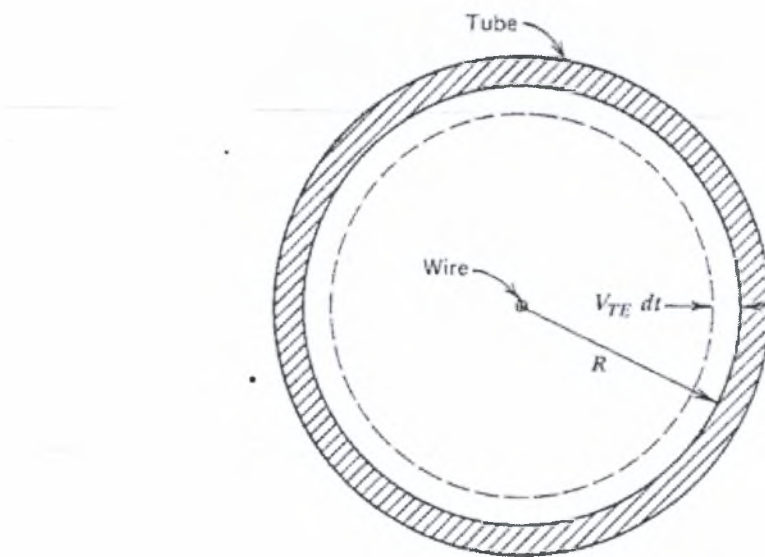
Υπάρχουν δύο πλεονεκτήματα των ηλεκτροστατικών κατακρημνιστών συγκριτικά με τους δειγματολήπτες διήθησης:

- Ο ρυθμός δειγματοληψίας δεν επηρεάζεται από την επιφόρτιση μάζας
- Το συλλεχθέν δείγμα είναι σε μια άμεσα ανακτήσιμη μορφή.

Στον πρώτο τύπο δειγματοληψίας κατακρήμνισης, τα σωματίδια συλλέγονται πάνω σε μια μεγάλη επιφάνεια, η οποία μπορεί να επικαλύπτεται από ένα χάρτινο ή

υγρό «φίλμ», γεγονός που εξαρτάται βέβαια από την χημική ανάλυση, που θα επακολουθήσει. Στον δεύτερο τύπο ηλεκτροστατικού δειγματολήπτη, δηλαδή στην περίπτωση ενός μικροσκοπικού ηλεκτρονιακού πλέγματος που δρα ως συλλέκτης δειγμάτων, ο δειγματολήπτης συλλέγει μικρά δείγματα για αναλύσεις κατανομής του σωματιδιακού μεγέθους. Αυτός ο δειγματολήπτης συλλέγει αντιπροσωπευτικά δείγματα γρήγορα, χωρίς απώλειες από το δείγμα και χωρίς τις μεταβολές που συνήθως συμβαίνουν, όταν μεταφέρονται τα δείγματα μεμβρανωδών διηθητικών μέσων σε ηλεκτρονιακά μικροσκοπικά πλέγματα.

Δύο λειτουργίες περιλαμβάνονται στην συλλογή των σωματιδίων από ηλεκτροστατική κατακρήμνιση. Αυτές είναι η φόρτιση των σωματιδίων και η επιτάχυνση των φορτισμένων σωματιδίων προς ένα αντίθετα φορτισμένο ηλεκτρόδιο. Χρησιμοποιούνται διάφοροι μηχανισμοί για την φόρτιση των σωματιδίων, συμπεριλαμβάνοντας τριβή με στερεό υλικό, ιονισμός φλογών (flame ionization), ραδιενεργή φόρτιση και εκκένωση σε στεφάνη υψηλής τάσης. Ο πιο κοινά χρησιμοποιούμενος μηχανισμός είναι η εκκένωση σε στεφάνη υψηλής τάσης, χάρη στην απόδοσή της. Το ηλεκτρικό πεδίο κοντά σε αγωγό υψηλής τάσης επιταχύνει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία ιονίζουν τα αέρια μόρια που καταλήγουν επάνω στην πυρακτωμένη στεφάνη. Η έλξη των φορτισμένων σωματιδίων από το ηλεκτρόδιο συλλογής εξαρτάται από τον αριθμό των φορτίων που δημιουργήθηκαν, την αντίσταση λόγω του ιξώδους του αέρα και την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου.



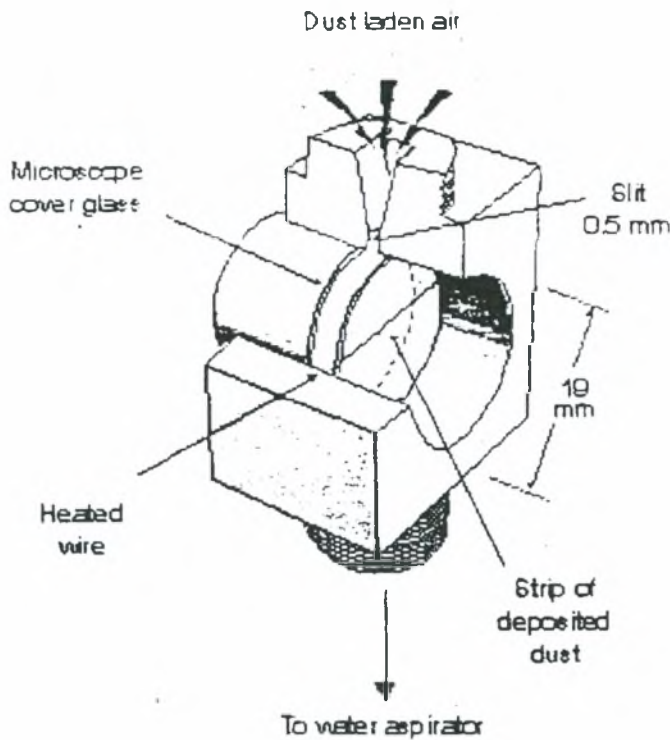
Σχήμα 3.32 - Στεφάνη εκκένωσης υψηλής τάσης.

Οι παράγοντες που επιδρούν στην απόδοση συλλογής των ηλεκτροστατικών δειγματοληπτών περιλαμβάνουν την ένταση του ρεύματος, την τάση, το σωματιδιακό μέγεθος, το σωματιδιακό σχήμα, την σωματιδιακή συγκέντρωση, την υγρασία, την πίεση και τη θερμοκρασία. Υψηλώς φορτισμένα ρεύματα, υψηλές τάσεις και χαμηλοί ρυθμοί ροής βελτιώνουν την απόδοση συλλογής, ενώ η πολύ υψηλή υγρασία μειώνει την ικανότητα συλλογής, εξαιτίας της ηλεκτρικής δυσλειτουργίας που δημιουργείται σε υγρή ατμόσφαιρα. Η διατήρηση όσο πιο υψηλής τάσης γίνεται κατά την διάρκεια της δειγματοληπτικής περιόδου, χωρίς να συμπεριλαμβάνεται η υπερβολική ανάφλεξη, επιφέρει την μέγιστη απόδοση συλλογής.

Οι δειγματοληπτικές συσκευές ηλεκτροστατικής κατακρήμνισης έχουν εξελιχθεί για πολλές εφαρμογές συμπεριλαμβάνοντας την ανάλυση σωματιδιακής συγκέντρωσης, την δειγματοληψία για ραδιενεργά σωματίδια και δειγματοληψία για ανάλυση σωματιδιακού μεγέθους.

3.3.5 Θερμικοί κατακρημνιστές

Οι θερμικοί κατακρημνιστές (thermal precipitators) συλλέγουν σωματίδια από ένα αέριο ρεύμα περνώντας τον αέρα μέσα από ένα στενό αγωγό, που έχει σημαντική θερμοκρασιακή μεταβολή, κάθετη στην διεύθυνση της ροής. Τα σωματίδια κινούνται προς την επιφάνεια μειούμενης θερμοκρασίας και εναποτίθεται πάνω σε αυτή, επιτρέποντας, έτσι, την διαδοχική ανάλυση των συλλεχθέντων σωματιδίων.



Σχήμα 3.33 – Αγωγός θερμικού κατακρημνιστή.

Γενικά, όλα τα σωματίδια με διάμετρο από περίπου 5 έως 0,005 μm και λιγότερο συλλέγονται σε ένα δειγματολήπτη θερμικής κατακρήμνισης, δεδομένου ότι η θερμικός ρυθμός είναι περίπου 10^4 km/cm . Για σωματίδια μεγαλύτερα από 5 μm , οι βαρυτικές και αδρανειακές επιδράσεις ίσως επηρεάσουν την απόδοση συλλογής. Επίσης, σε ταχύτητες ανέμου μεγαλύτερες από 6 m/sec , η απόδοση συλλογής δείγματος μειώνεται. Είναι αξιοσημείωτο ότι επειδή ο τρόπος εναπόθεσης των σωματιδίων πάνω στη δειγματοληπτική επιφάνεια σε παράλληλη διεύθυνση με την ροή του αέρα είναι κανονικής κατανομής (Gaussian), η σωματιδιακή συγκέντρωση μπορεί να καθοριστεί από μια καμπύλη χωρικής κατανομής.

Το κυριότερο πλεονέκτημα του θερμικού κατακρημνιστή είναι η εξαιρετικά υψηλή απόδοση συλλογής, ιδιαίτερα σε σύγκριση με υγρούς προσκρουστήρες και διαδοχικούς κατακρημνιστές. Επίσης, η χαμηλή ταχύτητα δειγματοληψίας αποτρέπει τον θρυμματισμό ή την διάλυση των συλλεχθέντων σωματιδίων κατά την διάρκεια ενός δειγματοληπτικού κύκλου. Έτσι τα σωματίδια θα μπορούν να συλλέγονται σε μια μεγάλη ποικιλία επιφανειών, επιτρέποντας πολυάριθμου τύπου εξειδικευμένες αναλύσεις όπως την οπτική μικροσκοπία, την ηλεκτρονική μικροσκοπία, την φωτομετρία και τις ραδιενέργες μεθόδους. Μειονεκτήματα δειγματοληπτικής συσκευής αυτού του είδους είναι ο χαμηλός ρυθμός δειγματοληψίας, που

συνεπάγεται δειγματολήπτη ακατάλληλο για κάποια είδη ανάλυσης, όπου τα εύφλεκτα αερολύματα που δεν μπορούν να συλλεχθούν και ο τυπικός θερμικός κατακρημνιστής που έχει πτωχή συλλογή σωματιδιακών χαρακτηριστικών. Αυτό το τελευταίο μειονέκτημα είναι ιδιαίτερα σημαντικό, εάν χρειάζεται να συλλεχθεί σωματίδιο μεγάλου μεγέθους.

3.3.6 Δειγματολήπτες μεγάλου και μικρού όγκου αέρα (δειγματολήπτες διήθησης)

Οι άμεσες δειγματοληπτικές μέθοδοι για τον χαρακτηρισμό της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες:

- Μεθόδους αναφοράς (reference methods)
- Ισοδύναμοι μέθοδοι (equivalent methods)

Οι μέθοδοι αναφοράς ανήκουν στις άμεσες (ή χειρωνακτικές) μεθόδους. Σε αυτές τις μεθόδους, ένας γνωστός όγκος αέρα εισάγεται μέσα στην δειγματοληπτική συσκευή και συλλέγεται η σωματιδιακή ύλη (TSP ή PM₁₀) που πρόκειται να μελετηθεί. Η μάζα της σωματιδιακής ύλης καθορίζεται βαρυμετρικά και η μέση περιβαλλοντική συγκέντρωση υπολογίζεται κατά την περίοδο συλλογής.



Σχήμα 3.34 - Δειγματολήπτης μεγάλου όγκου αέρα.

Αρχικά, πρέπει να διευκρινιστεί ότι υπάρχουν δειγματολήπτες μεγάλου όγκου και δειγματολήπτες μικρού όγκου. Οι μεγάλοι όγκου δειγματολήπτες που συλλέγουν αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη ανήκουν αποκλειστικά στις μεθόδους αναφοράς και μπορούν να συλλέξουν σωματίδια που έχουν ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο 100 μm ή και λιγότερο. Υπάρχει ροή του αέρα 40-60 ft^3/min κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας. Ο σχεδιασμός των μεγάλου όγκου δειγματοληπτών αναγκάζει τα αιωρούμενα σωματίδια να εναποτεθούν ομοιόμορφα στην επιφάνεια του φίλτρου. Οι μεγάλοι όγκου δειγματολήπτες αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να καθορίσουν την μέση περιβαλλοντική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων κατά την διάρκεια της μεθόδου δειγματοληψίας, και το συλλεχθέν υλικό μπορεί να αναλυθεί, εν συνεχεία, για να καθοριστεί η ταυτότητα και η ποσότητα των ανόργανων μετάλλων και στοιχείων που παρουσιάζονται στην αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη.

Η μέθοδος αναφοράς για τα PM_{10} βασίζεται στην επιλογή σωματιδίων με αδρανή διαχωρισμό μέσω της και τον βαρομετρικό προσδιορισμό της μάζας του PM_{10} στο υπόστρωμα των φίλτρων και έχει ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο αυτό. Υπάρχουν κάποια πρότυπα για αυτήν την μέθοδο δειγματοληψίας και αυτά έχουν κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά:

- Το σημείο εισόδου να έχει εγκοπή $10 \pm 5 \mu\text{m}$ αεροδυναμική διάμετρο.
- Ο ρυθμός ροής κατά την διάρκεια της περιόδου δειγματοληψίας (πάνω από 24ωρο) να είναι σταθερός και ανεξάρτητος από την φόρτιση των φίλτρων, όχι πάνω από $\pm 5\%$ της αρχικής μέσης ανάγνωσης ροής και όχι πάνω από $\pm 10\%$ του αρχικού ποσοστού ροής για στιγμιαίες μετρήσεις ροής.
- Η ακρίβεια της μέτρησης κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας (κατά το 24ωρο) έχει απόκλιση $\pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για συγκεντρώσεις λιγότερο από $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ή $\pm 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για συγκεντρώσεις PM_{10} πάνω από $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Για συγκεκριμένο όγκο αέρα τα φίλτρα πρέπει να συγκεντρώνουν το 99% των σωματιδίων από αυτόν και η αλκαλικότητα να είναι μικρότερη 25 meq/g. Το καθαρό βάρος (κέρδος ή απώλεια) να είναι $\pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ του συνολικού.
- Η θερμοκρασία πριν το ζύγισμα να παραμένει σταθερή ($\pm 3\%$ σε σχέση με το περιβάλλον), δηλαδή να κυμαίνεται από 15-30°C. Επίσης σταθερή πρέπει να παραμένει η σχετική υγρασία ($\pm 5\%$ σε σχέση με το περιβάλλον), δηλαδή να είναι μεταξύ 20-45%.

Πλέον όμως οι παραπάνω απαιτήσεις θεωρούνται πολύ τυπικές αφού έχουν τροποποιηθεί στις απαιτήσεις της μεθόδου αναφοράς και η δειγματοληψία PM_{10} μπορεί να γίνει με μεγάλο όγκου εισοδο PM_{10} και με διχοτομική δειγματοληπτική συσκευή (δηλαδή δειγματολήπτη μικρού όγκου). Η μεγάλη όγκου δειγματοληπτική συσκευή για PM_{10} είναι ακριβώς ίδια με την συσκευή του υψηλού όγκου δειγματολήπτη για TSP (ολικά αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου 50-100 μm), με την μόνη διαφορά ότι είναι εξοπλισμένη με ένα ειδικό σημείο εισόδου που κατευθύνει τα PM_{10} στο φίλτρο. Οι διχοτομικές δειγματοληπτικές συσκευές συλλέγουν μόνο PM_{10} , που και πάλι διαχωρίζει κλασματικά τα σωματίδια. Και οι δύο συσκευές συλλέγουν σωματιδιακή ύλη ομοιόμορφα στην επιφάνεια των φίλτρων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να καθορίσουν τη μέση περιβαλλοντική συγκέντρωση PM_{10} κατά τη διάρκεια της περιόδου δειγματοληψίας. Τέλος, το συλλεχθέν υλικό και από τους δύο μπορεί στη συνέχεια να αναλυθεί για τα ανόργανα μέταλλα και άλλα υλικά που τυχόν περιέχει. Η διχοτομική δειγματοληπτική συσκευή έχει το πλεονέκτημα να συλλέγει δυο κλάσματα, έτσι, ώστε οι πληροφορίες μπορούν να ληφθούν για συνολικό PM_{10} ή και τα δυο κλάσματα. Επίσης μέσα στα πλεονεκτήματα της διχοτομικής συσκευής προσμετράται το χαμηλό ποσοστό ροής (περίπου 0,6 ft^3/min) και τα φίλτρα χρησιμοποιούνται χωρίς να φράζουν (πτώση πίεσης). Από την άλλη, οι δειγματολήπτες μεγάλου όγκου έχουν υψηλή ένταση ροής σωματιδίων κατά την συλλογή τους, οπότε και συλλέγεται περισσότερο υλικό, με συνέπεια να έχουμε χαμηλότερη περιβαλλοντική συγκέντρωση των ανόργανων συστατικών που μπορούν να ανιχνευτούν. Επομένως, μπορεί να οδηγηθούμε και σε λανθασμένες εκτιμήσεις. Σημαντική παράμετρος στην επιλογή ενός συστήματος δειγματοληψίας είναι να καθοριστεί το εύρος μεγέθους των σωματιδίων που είναι προς παρακολούθηση και η μέθοδος ανάλυσης.

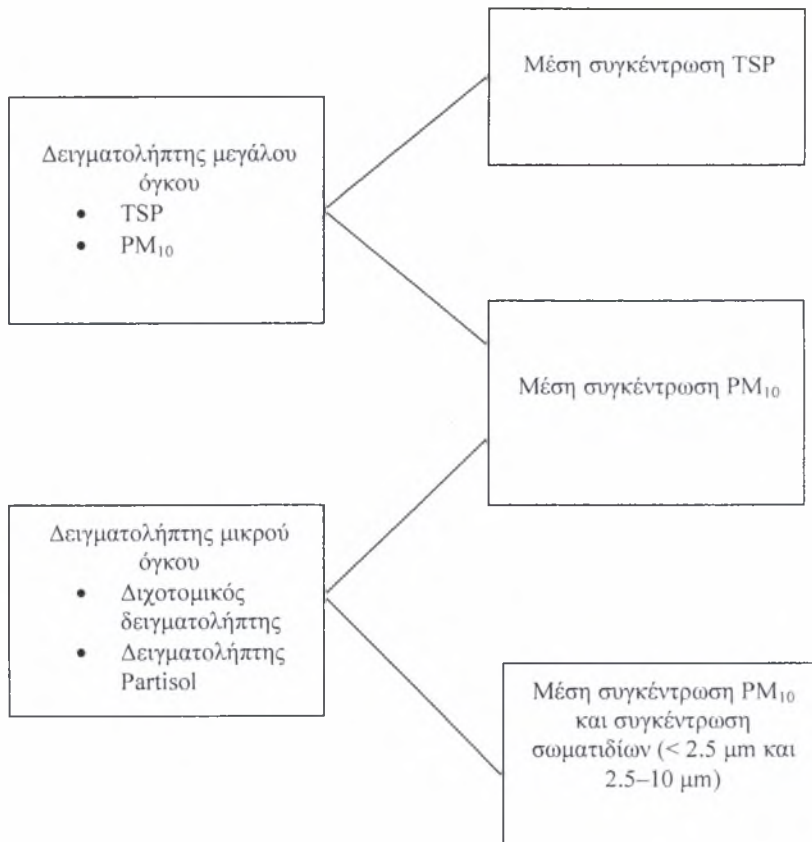
Η επιλογή μεθόδου ανάλυσης είναι πολύ σημαντική, διότι μέσα από την δοκιμή θα υπαγορευτεί ο τύπος των μέσων διήθησης που είναι συμβατά με το σύστημα δειγματοληψίας. Τα φίλτρα δειγματοληψίας μορίων αποτελούνται από ένα στενά υφασμένο υπόστρωμα ινών ή μια πλαστική μεμβράνη που διαπερνιέται από μικροσκοπικούς πόρους. Διάφορα χαρακτηριστικά είναι σημαντικά στην επιλογή των μέσων διήθησης κι αυτά περιλαμβάνουν:

- Απόδοση δειγματοληψίας σωματιδίων
- Μηχανική σταθερότητα

- Χημική σταθερότητα
- Θερμοκρασιακή σταθερότητα
- Κενές συγκεντρώσεις
- Ικανότητα ροικής αντίστασης και φόρτισης
- Κόστος και διαθεσιμότητα

Μια σύγκριση των διαφόρων φίλτρων για αέρια δειγματοληψία και των χημικών και φυσικών χαρακτηριστικών τους αλλά και της αντιστοιχούμενης μεθόδου χημικής ανάλυσης παρουσιάζεται στον *Πίνακα 3.1*.

Οι συγκρατητές/βάσεις των φίλτρων (filter holders) κατασκευάζονται από διάφορα υλικά και θα πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη διότι μπορεί να αντιδράσει με συστατικά της συλλογόμενης σωματιδιακής ύλης. Μια παρουσίαση τέτοια γίνεται στον *Πίνακα 3.2*.

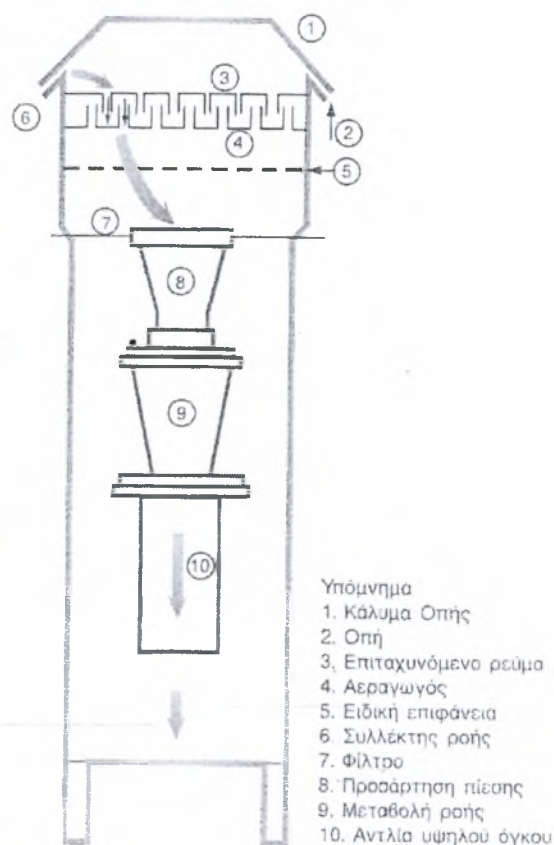


Σχήμα 3.35 - Δειγματολήπτες και σωματιδιακή ύλη προς δειγματοληψία.

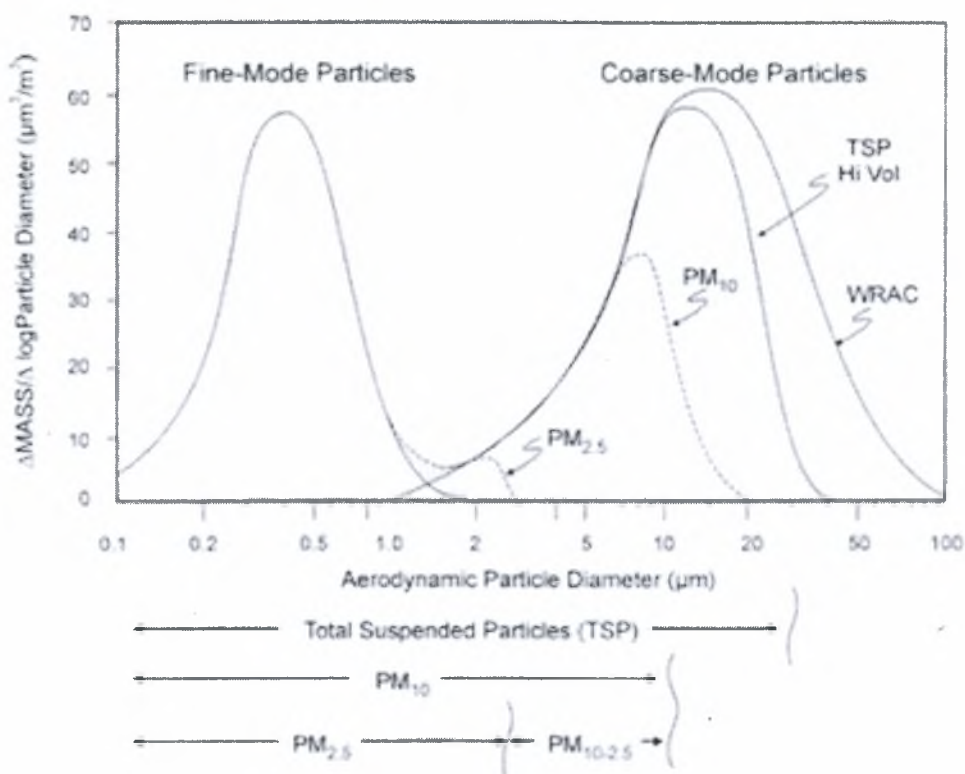
Δειγματολήπτες αέρα μεγάλου όγκου

Πλέον, με την ανάλυση που έχει γίνει σε αυτό το κεφάλαιο, οι δειγματολήπτες μεγάλου όγκου αέρα μπορούν να καταταχθούν στα συστήματα δειγματοληψίας με την μέθοδο της διήθησης. Η περιγραφή που ακολουθεί, δεν είναι τίποτε άλλο, από μια γρήγορη ανασκόπηση όσων έχουν γραφεί διάσπαρτα σε όλη την εργασία για την πιο σημαντική κατηγορία δειγματοληπτών. Οι δειγματολήπτες μεγάλου όγκου αέρα, αποτελούνται από έναν υποδοχέα φίλτρου, ένα κάλυμμα οροφής και μια αντλία ικανή να αναρροφά μεγάλους όγκους αέρα (περίπου $1,1 \text{ m}^3/\text{min}$). Το φίλτρο (διαστάσεων

20×25 cm), τοποθετείται οριζόντια με όψη προς τα επάνω. Χρησιμοποιούνται φίλτρα από υαλοήματα ή κυτταρίνη. Το κάλυμμα οροφής προστατεύει το φίλτρο από την βροχή και από την κατακάθιση σωματιδίων μεγαλύτερων από 50 μm. αυτό γίνεται επειδή η αναρρόφηση του αέρα γίνεται από το κενό που υπάρχει μεταξύ υποδοχέα φίλτρου και καλύμματος οροφής. Έτσι, ο αέρας για να φτάσει στο φίλτρο πρέπει πρώτα να κινηθεί προς τα επάνω. Οι διαστάσεις είναι τέτοιες, ώστε τα σωματίδια μεγαλύτερα από 50 μm να κατακάθονται λόγω βαρύτητας και να μην συλλέγονται. Αυτό φυσικά ισχύει σε περιόδους άπνοιας, ενώ σε περιπτώσεις που φυσά ισχυρός άνεμος δεν αποκλείεται η συλλογή σωματιδίων μεγαλύτερων των 50 μm.



Σχήμα 3.36 – Πρότυπο Sierra-Andersen/GMW 1200 δειγματοληπτών μεγάλου όγκου.



Σχήμα 3.37 – Κατανομή της ατμοσφαιρικής αιωρούμενης ύλης (λεπτών και χονδροειδών σωματιδίων) και η κλασμάτωση της από σταθμικούς προσδιοριστές της συγκέντρωσής τους (μόνο άμεσοι δειγματολήπτες) (Lundgren and Burton, 1995).

Δειγματολήπτες αέρα μικρού όγκου

Οι δειγματολήπτες αυτής της κατηγορίας έχουν χαμηλή παροχή, περίπου 2,5 l/min. Τα διηθητικά μέσα που χρησιμοποιούν είναι κυκλικά, διαμέτρου συνήθως 47 mm. Το υλικό των φίλτρων (Πίνακας 3.1) ποικίλλει ανάλογα με τα σωματίδια που θα συλλεγούν και τη μέθοδο ανάλυσής τους. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την δειγματοληψία νιτρικών και θειικών αερολυμάτων, μολύβδου και άλλων βαρέων μετάλλων, καπνού κ.τ.λ. εξαιτίας της χαμηλής παροχής, οι δειγματολήπτες αυτοί συλλέγουν κυρίως σωματίδια μικρότερα από 10 μm.

διάφορες κατηγορίες αιωρούμενων σωματιδίων όπως ολικά αιωρούμενα σωματίδια (Total Suspended Particles, TSP), εισπνεύσιμα σωματίδια (Inhalable Particles, IP), αναπνεύσιμα σωματίδια (Respirable Particles, RP), μαύρο καπνό (Smoke), λεπτά σωματίδια (Fine Particles, FP) και χονδροειδή σωματίδια (Coarse Particles, CP) ανεξάρτητα από την πλήρη ταξινόμηση τους σε προηγούμενο κεφάλαιο. Πρέπει να τονίσουμε ότι υπάρχουν πολλές μέθοδοι προσδιορισμού της μάζας όπως και του αριθμού επιφανείας των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα χρησιμοποιώντας οπτικές, ηλεκτροστατικές και άλλες μεθόδους.

3.4.1 Σταθμικός προσδιορισμός αιωρούμενων σωματιδίων

Η μέθοδος στηρίζεται στη ζύγιση του μέσου συλλογής των σωματιδίων (δοχείου ή φίλτρου) πριν και μετά την δειγματοληψία. Πριν την ζύγιση, η συλλεγμένη σωματιδιακή ύλη φυλάσσεται σε περιβάλλον ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας (π.χ. σε ξηραντήρα) μέχρι σταθερού βάρους. Για την ζύγιση χρησιμοποιείται αναλυτικός ζυγός με ακρίβεια $\pm 0,1$ mg ή μεγαλύτερη, ανάλογα με την ποσότητα του δείγματος.

Επομένως σταθμικά προσδιορίζονται οι παρακάτω κατηγορίες σωματιδιακής ύλης:

- Ολικά αιωρούμενα σωματίδια

Έχει ήδη αναφερθεί, ότι πρόκειται για σωματίδια με διάμετρο γενικά μικρότερη των 15 μm χωρίς όμως να αποκλείονται και μεγαλύτερα (μέχρι και 50 μm) ανάλογα με τον τύπο του δειγματολήπτη και τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες. Για την δειγματοληψία αυτών των σωματιδίων, χρησιμοποιούνται δειγματολήπτες μεγάλου όγκου. Η συγκέντρωση τους εκφράζεται σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αέρα.

- Εισπνεύσιμα – Αναπνεύσιμα αιωρούμενα σωματίδια

Επίσης, έχουν παρουσιαστεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα εισπνεύσιμα σωματίδια, είναι το κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων, όπου μπορεί να εισέλθει στο αναπνευστικό σύστημα (πλήρης περιγραφή στο Κεφάλαιο 2.5), με βάση το γεγονός ότι μόνο τα σωματίδια μικρότερα από 3,5 μm έχουν την δυνατότητα να φτάνουν στις περιοχές ανταλλαγής αερίων του αναπνευστικού συστήματος προτάθηκε και μια δεύτερη οριακή διάμετρος, στα 2,5 μm . Η τιμή αυτή, μολονότι οδηγεί σε υποεκτίμηση των σωματιδίων που φτάνουν στις κυψελίδες των πνευμόνων, επιλέχθηκε για λόγους ευκολίας, επειδή ήδη αποτελούσε οριακή διάμετρο σε διάφορα

συστήματα εκλεκτικής δειγματοληψίας σωματιδίων. Έτσι, τα αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2,5 μm αποτελούν εξ' ορισμού το κλάσμα των αναπνεύσιμων σωματιδίων. Για την δειγματοληψία των εισπνεύσιμων ή αναπνεύσιμων σωματιδίων χρησιμοποιούνται δειγματολήπτες μεγάλου, μεσαίου ή μικρού όγκου εφοδιασμένοι με ειδική κεφαλή οριακής διαμέτρου 10 μm και 2,5 μm, αντίστοιχα.

- Λεπτά – Χονδροειδή αιωρούμενα σωματίδια

Επειδή η κατανομή της μάζας παρουσιάζει ένα ελάχιστο στην περιοχή των 2,5 μm, προέκυψε ο παραπάνω διαχωρισμός τους. Για την ταυτόχρονη δειγματοληψία μικρών και μεγάλων σωματιδίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε εικονικοί προσκρουστήρες (διχοτομικοί δειγματολήπτες) είτε προσκρουστήρες αδράνειας. Οι προσκρουστήρες (ή ενσφηνωτές) αδράνειας έχουν την δυνατότητα διαχωρισμού των αιωρούμενων σωματιδίων σε περισσότερα από δύο κλάσματα, ανάλογα με τον αριθμό των επιφανειών πρόσκρουσης που διαθέτουν. Η συγκέντρωση των μικρών ή μεγάλων αιωρούμενων σωματιδίων, ή οποιοδήποτε άλλων κλασμάτων εκφράζεται σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

- Ξηρή απόθεση – Πίπτουσα σκόνη

Οι όροι ξηρή απόθεση και πίπτουσα σκόνη χρησιμοποιούνται για να εκφράσουν την ποσότητα των σωματιδίων που αποτίθενται. Ο όρος ξηρή απόθεση χρησιμοποιείται, επιπλέον, και για την απόθεση αερίων (π.χ. SO_2).

Η διάκριση μεταξύ αιωρούμενης και αποθετιμένης ύλης εξαρτάται από το μέγεθος και την πυκνότητα των σωματιδίων, καθώς και από την ταχύτητα του ανέμου. Η διάμετρος των 10 μm θεωρείται από τους περισσότερους ερευνητές ως η διαχωριστική γραμμή μεταξύ των δύο κατηγοριών σωματιδιακής ύλης. Για την δειγματοληψία της αποθετιμένης ύλης χρησιμοποιούνται συστήματα που λειτουργούν με την κατακάθιση λόγω βαρύτητας, όπως δειγματολήπτες ξηρής απόθεσης. Η ποσότητα της αποθετιμένης ύλης εκφράζεται σε $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ανά ημέρα, εβδομάδα ή μήνα, ανάλογα με τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

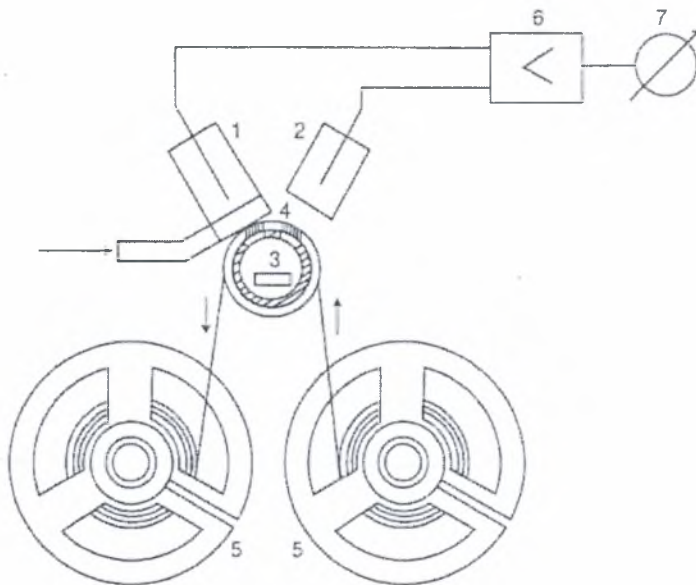
3.4.2 Μέθοδος απορρόφησης β-ακτινοβολίας

Η μέθοδος στηρίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης της β-ακτινοβολίας που εκπέμπεται από μια ραδιενεργό πηγή κατά την διέλευση της μέσα από τη σωματιδιακή ύλη που έχει συλλεγεί σ' ένα φίλτρο. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται

αυτόματη καταγραφή των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας.

Στο Σχήμα 3.39 περιγράφεται σχηματικά ένας μετρητής μάζας αιωρούμενων σωματιδίων που λειτουργεί με βάση την απορρόφηση της β-ακτινοβολίας. Το φίλτρο που χρησιμοποιείται είναι από υαλονήματα και σε μορφή ταινίας, η οποία κινείται αυτόματα ανά προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα (συνήθως 24 h). Η ραδιενεργός πηγή (Krypton-85) είναι τοποθετημένη απέναντι από δυο θαλάμους ιονισμού, όπου η ακτινοβολία μετράται ως ρεύμα ιονισμού. Στο θάλαμο 1 η απορρόφηση της β-ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερη εξαιτίας της σκόνης που έχει συλλεγεί επάνω στο φίλτρο. Η διαφορά δυναμικού που παρατηρείται μεταξύ των δύο θαλάμων είναι ανάλογη της μάζας των σωματιδίων επάνω στο φίλτρο.

Με την μέθοδο αυτή προσδιορίζονται τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια ή το κλάσμα των αναπνεύσιμων, εφόσον προηγουμένως απομακρυνθούν τα μεγάλα σωματίδια (διαμέτρου μεγαλύτερης των 10 μm) με τη βοήθεια ενός κυκλώνα.



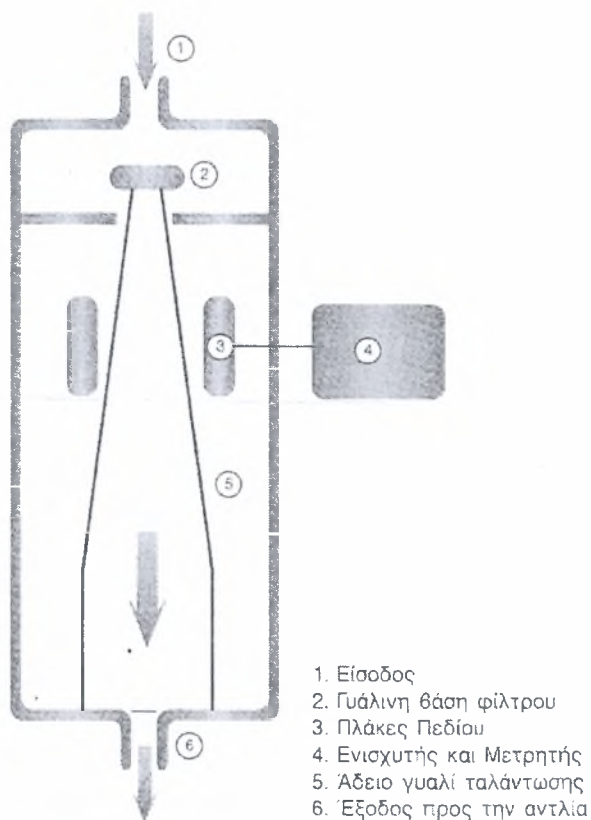
Σχήμα 3.39 - Μετρητής μάζας αιωρούμενων σωματιδίων με β-ακτινοβολία. 1) Θάλαμος ιονισμού, 2) και 3) Ραδιενεργός πηγή (Krypton-85), 4) Θάλαμος συλλογής σκόνης, 5) Ταινία φίλτρου, 6) Επιταχυντής, 7) Καταγραφέας

Τα περισσότερα όργανα μέτρησης σωματιδίων β έχουν υπόστρωμα με επιφανειακή πυκνότητα (μάζα ανά μονάδα επιφάνειας) 100-1000 g/m^2 και έτσι αποκρίνονται καλά σε αποθέσεις σωματιδίων από 0,2 ως 5 g/m^2 . Μετρήσεις

συγκεντρώσεων αυτής της κλίμακας με όργανα που λειτουργούν με φίλτρο διαμέτρου 1 cm χρειάζονται τυπικά 0,1 με 4 ώρες για να πραγματοποιηθούν με αυτή την παροχή. Η ακρίβεια των μετρήσεων είναι $\pm 25\%$. Ωστόσο, τα όργανα μέτρησης αυτού του τύπου είναι ακατάλληλα για σωματίδια των 10 μm , τα οποία απορροφούν πλήρως την ακτινοβολία βήτα. Προ-συλλέκτης PM_{10} ή αναπνεύσιμων σωματιδίων μπορεί να προηγείται σε αυτού του τύπου τα όργανα. Οι συσκευές αδράνειας δεν συλλέγουν σωματίδια μικρότερα του μεγέθους αποκοπής τους, κάτι που επηρεάζει το αποτέλεσμα της μέτρησης.

3.4.3 Μέθοδος ταλάντωσης χορδής

Οι αυτόματοι αναλυτές μάζας, που περιγράφονται, εμπεριέχουν ακόμα ένα σημαντικό τύπο οργάνων. Πρόκειται για τους αναλυτές μάζας με την μέθοδο ταλάντωσης και συγκεκριμένα με το όργανο TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) και φαίνεται στο Σχήμα 3.40.



Σχήμα 3.40 – Διατομή ενός μετρητή ταλάντωσης για την μέτρηση της μάζας των συλλεχθέντων σωματιδίων.

Το υλικό που ταλαντώνεται είναι ένα κομμάτι γυαλιού άδειου από μέσα μήκους 100-150 mm με ένα φίλτρο 13 mm και μια βάση φίλτρου που βρίσκεται στο πιο στενό του άκρο όπως φαίνεται στο *Σχήμα 3.40*. Το πλατύ άκρο της γυάλινης βάσης είναι σταθερά τοποθετημένο. Στο στενό άκρο όπου βρίσκεται το φίλτρο ταλαντώνεται εγκάρσια το κομμάτι του άδειου γυαλιού. Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας το αερόλυμα περνά μέσα από το φίλτρο και κατά μήκος του άδειου γυαλιού με παροχή από 0,5 έως 5 l/min. Η μάζα των σωματιδίων που συλλέγεται στο φίλτρο μειώνει τη συχνότητα ταλάντωσης του γυαλιού. Η διαφορά στη συχνότητα ταλάντωσης του γυαλιού ανιχνεύεται ηλεκτρονικά, μετατρέπεται σε συγκέντρωση μάζας και εμφανίζεται στην οθόνη του οργάνου.

3.4.4 Ανακλωμετρικός προσδιορισμός (Μέθοδος αμαύρωσης φίλτρου)

Η μέθοδος στηρίζεται στην εξαναγκασμένη διέλευση ατμοσφαιρικού αέρα μέσα από ένα φίλτρο και τη μέτρηση του βαθμού αμαύρωσης του φίλτρου με τη βοήθεια ενός ανακλώμετρου.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του «καπνού». Με τον όρο καπνός εννοούμε τα αιωρούμενα σωματίδια (με διάμετρο μικρότερη των 10 μm) όπως μετρούνται με βάση την ικανότητα αμαύρωσης του αέρα. Το κυριότερο υλικό που προκαλεί αμαύρωση των φίλτρων κατά τη δειγματοληψία είναι ο στοιχειακός άνθρακας, ο οποίος προέρχεται κυρίως από ατελείς καύσεις.

Παρεμποδίσεις

Η μέθοδος ανακλωμετρικού προσδιορισμού δεν είναι ιδιαίτερα ακριβής. Το ποσοστό του φωτός που ανακλάται από το φίλτρο επηρεάζεται από την παρουσία άλλων σωματιδίων (π.χ. κρυσταλλικής ύλης), τα οποία δεν προκαλούν αμαύρωση. Επίσης, υπάρχουν αμφιβολίες ως προς την αξιοπιστία της βαθμονόμησης της καμπύλης αναφοράς και ως προς το μέγεθος των συλλεγόμενων σωματιδίων.

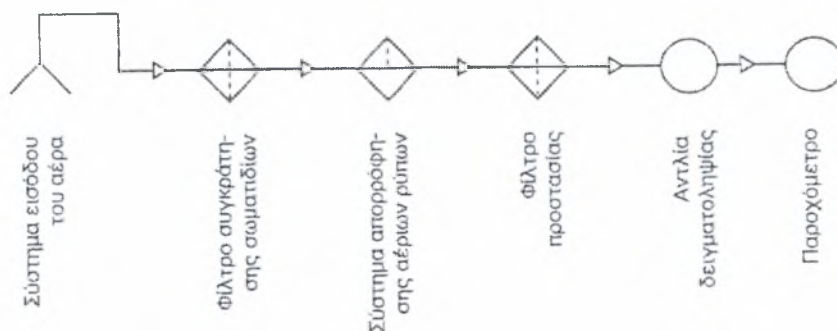
Δειγματοληψία

Για τη δειγματοληψία χρησιμοποιείται η διάταξη του *Σχήματος 3.41* χωρίς το σύστημα απορρόφησης των αέριων ρύπων. Αντί παροχόμετρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ογκόμετρο.

Το υλικό του φίλτρου μπορεί να είναι χαρτί ή υαλονήματα. Η απόθεση του καπνού εξαρτάται από τη γραμμική ταχύτητα του αέρα που διαπερνά το φίλτρο. Η ταχύτητα αυτή πρέπει να είναι 4,5 cm/s με όριο ανοχής $\pm 10\%$. Μικρότερη γραμμική ταχύτητα έχει σαν αποτέλεσμα μικρότερη διαφυγή σωματιδίων από τους πόρους του φίλτρου και, κατά συνέπεια, μεγαλύτερη απόθεση καπνού. Για την επίτευξη αυτής της γραμμικής ταχύτητας, απαιτείται κατάλληλη ρύθμιση της παροχής σε σχέση με την επιφάνεια του φίλτρου

$$\text{Ταχύτητα (cm/min)} = \text{Παροχή (cm}^3\text{/min)}/\text{Επιφάνεια φίλτρου (cm}^2\text{)}$$

Η διάρκεια της δειγματοληψίας μπορεί να είναι οποιαδήποτε, κατά κανόνα, όμως, είναι 24ωρη επειδή και η ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση του καπνού δίνεται σε 24ωρη βάση.

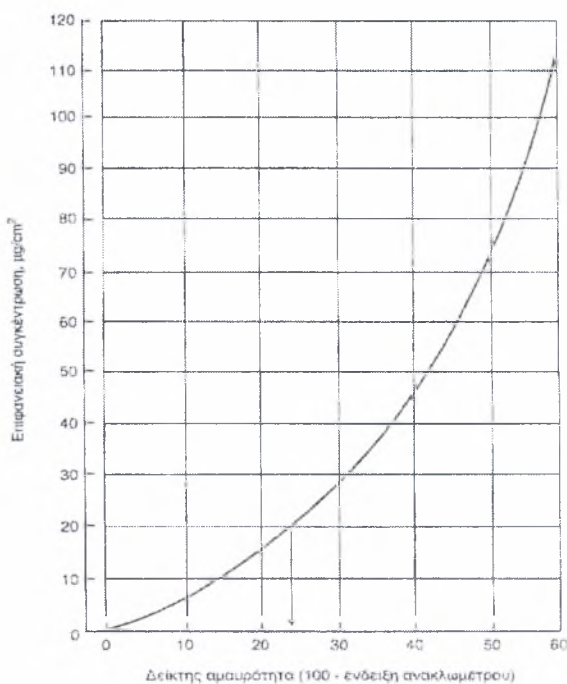


Σχήμα 3.41 - Σχηματική διάταξη συστήματος δειγματοληψίας για τον προσδιορισμό SO_2 , NO_2 και καπνού (ΕΛΟΤ 693)

Μέτρηση αμαυρότητας φίλτρου

Η αμαυρότητα του φίλτρου μετά τη δειγματοληψία μετράται με τη βοήθεια ενός ανακλώμετρο. Το ανακλώμετρο αποτελείται από μια φωτεινή πηγή κι ένα στοιχείο ευαίσθητο στο φως, τα οποία είναι τοποθετημένα μαζί σε μια κεφαλή. Το φως διέρχεται από μια οπή (διαμέτρου 0,5 in) και προσπίπτει στο αμαυρωμένο φίλτρο. Το φως που ανακλάται από τη μαύρη κηλίδα μετράται από το φωτοευαίσθητο στοιχείο και η ένταση του μετατρέπεται σε ηλεκτρικό ρεύμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η αμαύρωση του φίλτρου, τόσο μικρότερη η ένταση του φωτός που ανακλάται. Η ένδειξη του ανακλώμετρον ανάγεται σε επιφανειακή συγκέντρωση καπνού ($\mu\text{g} / \text{cm}^2$ της αμαυρωμένης επιφάνειας του φίλτρου) με τη βοήθεια πρότυπης καμπύλης

αναφοράς. Η καμπύλη αυτή προέκυψε από σειρά πειραμάτων και καλύπτει περιοχή δεικτών αμαυρότητας από 10 μέχρι 60. Για δείκτη αμαυρότητας 25 (ένδειξη ανακλωμέτρου 75) προτάθηκε από διεθνή ομάδα εργασίας η τιμή $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ισοδύναμου διεθνούς προτύπου καπνού. Στο Σχήμα 3.42 δίνεται η διεθνής πρότυπη καμπύλη αναφοράς για ανακλώμετρο τύπου Eel και χάρτινο φίλτρο Whatman No 1.



Σχήμα 3.42 - Διεθνής πρότυπη καμπύλη αναφοράς ανακλωμετρικού προσδιορισμού του καπνού (ΕΛΟΤ 683 / 6). Ανακλώμετρο τύπου Eel, φίλτρο χάρτινο Whatman No1, αμαυρωμένη επιφάνεια εμβαδού $2,54 \text{ cm}^2$.

Η επιφανειακή συγκέντρωση του καπνού ανάγεται τελικά σε ατμοσφαιρική, με βάση τη σχέση:

$$C = (S \cdot A) / V \quad (3.8)$$

όπου:

C η ατμοσφαιρική συγκέντρωση καπνού ($\mu\text{g} / \text{m}^3$)

S η επιφανειακή συγκέντρωση καπνού στο φίλτρο ($\mu\text{g} / \text{cm}^2$)

A το εμβαδό της αμαυρωμένης επιφάνειας (cm^2)

V ο όγκος του αέρα δειγματοληψίας (m^3)

Η ρύθμιση του 100 και του 0 του ανακλωμέτρου εξαρτάται από τον τύπο του οργάνου και το είδος του φίλτρου που χρησιμοποιείται. Συνήθως, η ρύθμιση του 100

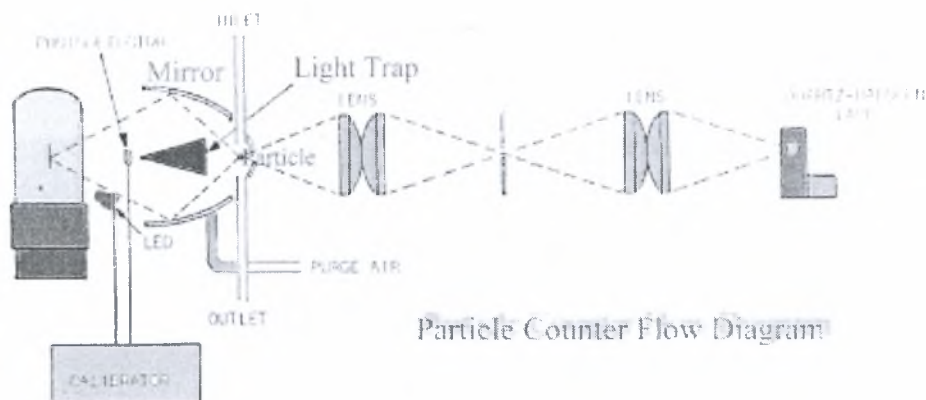
γίνεται με ένα καθαρό, αχρησιμοποίητο φίλτρο, το οποίο τοποθετείται επάνω σε πρότυπο λευκό κεραμικό πλακίδιο, ενώ η ρύθμιση του 0 γίνεται με πρότυπο μαύρο πλακίδιο.

3.4.5 Μέθοδος σκεδασμού του φωτός

Η μέθοδος στηρίζεται στην ιδιότητα των αιωρούμενων σωματιδίων να προκαλούν σκεδασμό του φωτός. Η σχέση που συνδέει τον σκεδασμό με το σωματιδιακό φορτίο εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων. Γενικά, όμως, η μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων σε μια τυπική ατμόσφαιρα κατοικημένης περιοχής μπορεί να εκφραστεί από το σκεδασμό χωρίς σφάλμα. Για τον προσδιορισμό των σωματιδίων με βάση την παραπάνω μέθοδο χρησιμοποιείται το ολοκληρωτικό νεφελόμετρο (integrating nefelometer).

Στην ίδια αρχή στηρίζεται και η λειτουργία των οργάνων καταμέτρησης σωματιδίων (aerosol counters), τα οποία προσδιορίζουν τον αριθμό των σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθος τους. Τα όργανα αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως σε καθαρούς χώρους, όπου υπάρχουν περιορισμοί όχι μόνο για το συνολικό σωματιδιακό φορτίο, αλλά και για το μέγεθος των σωματιδίων (Σχήμα 3.43).

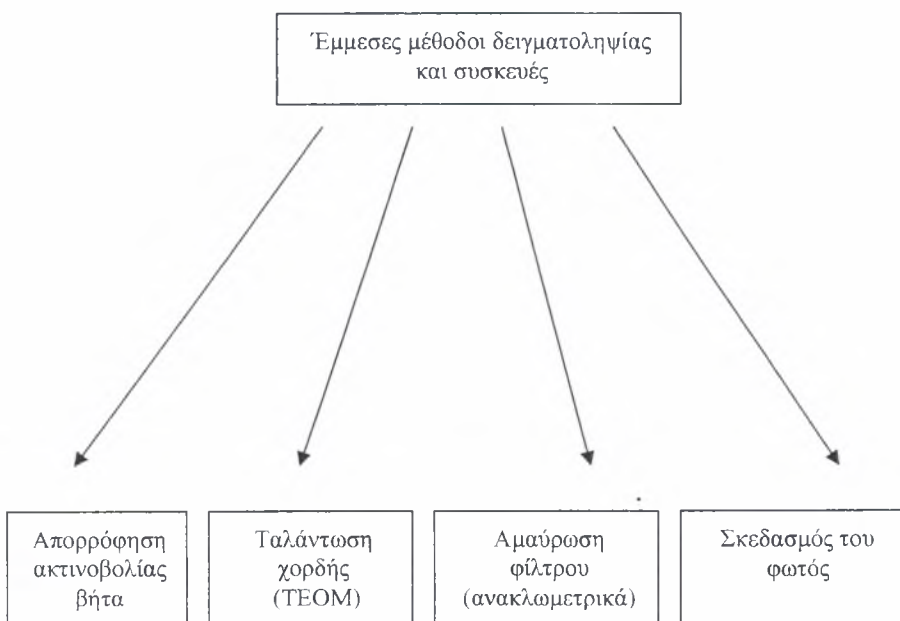
Είναι ευνόητο ότι με τη μέθοδο σκεδασμού του φωτός γίνεται απλώς μέτρηση του σωματιδιακού φορτίου, χωρίς να υπάρχει δυνατότητα περαιτέρω ανάλυσης της χημικής του σύστασης.



Σχήμα 3.43 - Μετρητής σκέδασης του φωτός (Light Scattering Particle Counter & Aerosol/Dust Monitor).

3.4.6 Συμπεράσματα για τις έμμεσες μεθόδους δειγματοληψίας

Οι έμμεσες μέθοδοι δειγματοληψίας προσανατολίζονται κυρίως στον προσδιορισμό της μάζας και της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας. Δύσκολα όμως μπορούν να υπάρξουν από μόνες τους οι συσκευές της έμμεσης δειγματοληψίας, εάν δεν προηγηθούν απλές δειγματοληπτικές συσκευές, οι οποίες κατατάσσονται στις άμεσες μεθόδους, όπως οι αδρανειακές συσκευές. Σημαντικό, επίσης, είναι να τονιστεί ότι πολλές φορές η επιλογή τους γίνεται με κριτήριο την φύση των συλλεγόμενων σωματιδίων και την μέθοδο της χημικής ανάλυσης που (αν και εφόσον) επακολουθήσει. Οι κυριότερες έμμεσες μέθοδοι που αναφέρθηκαν συνοψίζονται στο Σχήμα 3.44.



Σχήμα 3.44 – Παρουσίαση κυριότερων έμμεσων μεθόδων που αναφέρθηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΥΛΗΣ

4.1 Εισαγωγή

Η χημική σύσταση της σωματιδιακής ύλης (αιωρούμενης και αποτιθέμενης) διαφέρει ανάλογα με την πηγή εκπομπής της και καθορίζεται από το είδος των διεργασιών και των μηχανισμών που οδηγούν στο σχηματισμό σωματιδίων ή σταγονιδίων.

Η πλήρης χημική ανάλυση της σωματιδιακής ύλης είναι επίπονη, χρονοβόρα και απαιτεί γνώση των διεργασιών σχηματισμού της.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιγραφούν ορισμένες μέθοδοι χημικής ανάλυσης της σωματιδιακής ύλης για τον προσδιορισμό τριών σημαντικών κατηγοριών ρύπων: βαρέων μετάλλων και άλλων χημικών στοιχείων, τοξικών οργανικών ενώσεων και όξινων-αλκαλικών συστατικών.

4.2 Βαρέα μέταλλα- Χημικά στοιχεία

Τα μέταλλα εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από διάφορες ανθρωπογενείς πηγές, όπως είναι η καύση υγρών και στερεών καυσίμων, η τήξη μετάλλων και κραμάτων, η παραγωγή τσιμέντου, η αποτέφρωση απορριμμάτων, κ.ά.

Η κυριότερη φυσική πηγή εκπομπής μετάλλων στην ατμόσφαιρα είναι το έδαφος.

Τα μέταλλα και οι ενώσεις τους, κατά κανόνα, βρίσκονται στην ατμόσφαιρα με την μορφή στερεών σωματιδίων ή σταγονιδίων (αχλύς). Υπάρχουν, όμως, και ορισμένα μεταλλικά στοιχεία και ενώσεις που έχουν σημαντική πτητικότητα στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και βρίσκονται με την μορφή ατμών (π.χ. καρβονύλια μετάλλων, τετρααιθυλιούχος μόλυβδος, υδράργυρος κ.ά.).

Δειγματοληψία

Για την δειγματοληψία των ατμών εφαρμόζονται οι μέθοδοι δειγματοληψίας των αερίων ρύπων και, κυρίως, η προσρόφηση και συμπύκνωση με ψύξη, όμως δεν

εμπίπτει στα πλαίσια της παρούσης εργασίας. Η δειγματοληψία των σταγονιδίων παρουσιάζει ορισμένα προβλήματα. Γι' αυτό τον σκοπό χρησιμοποιούνται προσκρουστήρες υγρού τύπου, διηθητικό χαρτί ή βύσματα (plugs) από βαμβάκι. Η δειγματοληψία, τέλος, των σωματιδίων γίνεται με τις μεθόδους που περιγράφονται στο Κεφάλαιο 3 (διήθηση, πρόσκρουση, διάχυση κτλ)

Προκατεργασία

Για τον προσδιορισμό μετάλλων στα αιωρούμενα σωματίδια και την πίπτουσα σκόνη, χρησιμοποιούνται διάφορες αναλυτικές μέθοδοι, ανάλογα με την φύση των μετάλλων και την ευαισθησία που απαιτεί η ανάλυση. Ορισμένες μέθοδοι, π.χ. η ενεργοποίηση νετρονίων (Neutron Activation Analysis, NAA) ή φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (X-ray fluorescence spectroscopy, XRF) δεν απαιτούν προκατεργασία δείγματος πριν την ανάλυση αλλά όλα αυτά παρουσιάζονται στο τέλος του κεφαλαίου. Για τις περισσότερες, όμως μεθόδους, είναι απαραίτητη η καταστροφή της οργανικής ύλης του δείγματος και η μετατροπή των μετάλλων και των ενώσεων τους σε διαλυτή μορφή.

Για την διαλυτοποίηση των μεταλλικών ενώσεων έχουν προταθεί διάφορες πειραματικές διαδικασίες και αυτές περιλαμβάνουν τη ξηρή τεφροποίηση (dry ashing), την υγρή χώνευση (wet digestion) ή ακόμη, την όξινη έκχυση με την βοήθεια υπερήχων.

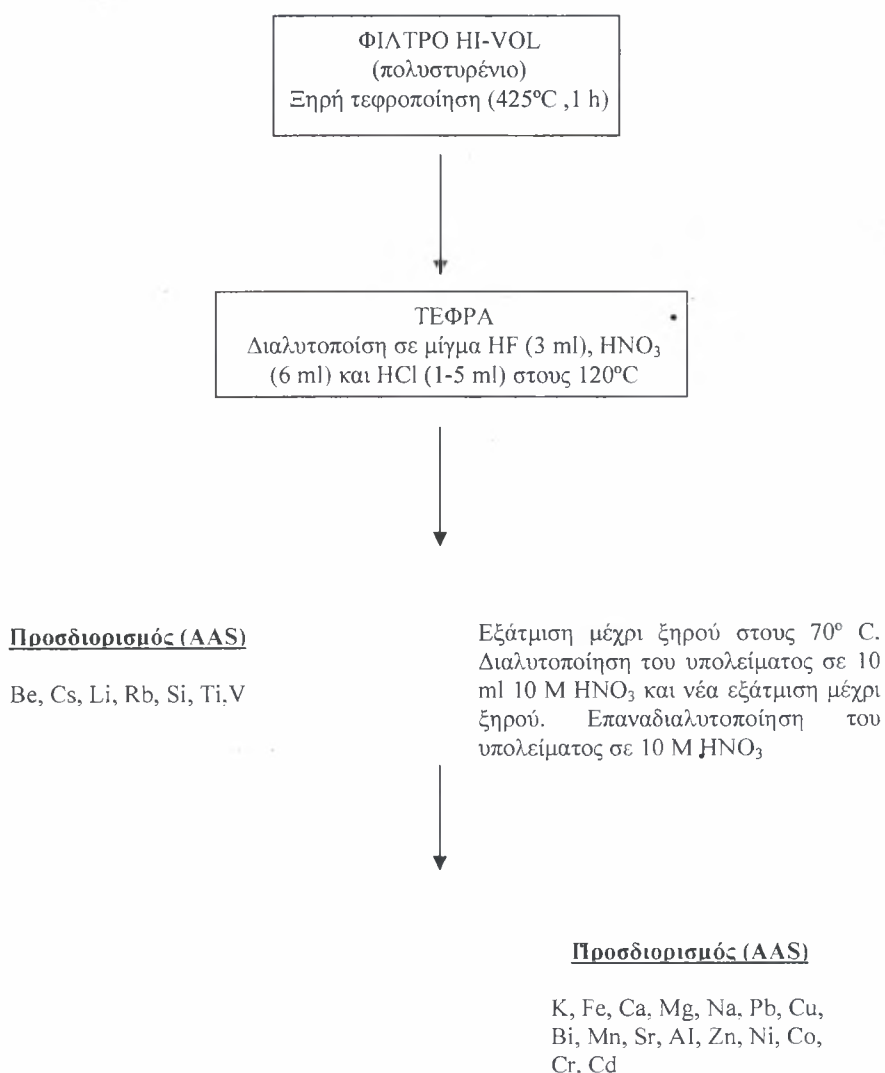
Στην ξηρή τεφροποίηση το δείγμα (σωματίδια σε φίλτρο ή πίπτουσα σκόνη) θερμαίνεται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (550° C για 2 h) μέσα σε κλειστό κλίβανο και η παραγόμενη τέφρα διαλυτοποιείται με ένα ισχυρό οξύ. Η τεφροποίηση σε χαμηλότερη θερμοκρασία με πλάσμα οξυγόνου έχει το πλεονέκτημα ότι αποφεύγονται απώλειες πτητικών ενώσεων των μετάλλων (π.χ. χλωρίδια As, Sb, κ.ά.).

Στην υγρή χώνευση το δείγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού με ένα ισχυρό οξύ ή μίγμα οξέων. Συνήθως, χρησιμοποιείται HNO₃ ή μείγμα HNO₃-HCl. Ολική διαλυτοποίηση του δείγματος και πλήρης παραλαβή των μετάλλων επιτυγχάνεται μόνο με τη χρήση HF. Από συγκριτικές μελέτες έχει πάντως διαπιστωθεί ότι η υγρή χώνευση με πυκνό HNO₃ παραλαμβάνει ποσοστό μεγαλύτερου του 80% των μετάλλων που περιέχονται στα ατμοσφαιρικά αερολύματα (πλην του Al το οποίο

παραλαμβάνεται σε μικρότερο ποσοστό του 40%). Γι' αυτό, και επειδή η χρήση HF είναι πιο επικίνδυνη, προτιμάται το HNO_3

Σε ό,τι αφορά στα βαρέα μέταλλα, παρόμοια αποτελεσματικότητα με την υγρή χώνευση με πυκνό HNO_3 φαίνεται να έχει και η εκχύλιση με οξέα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με την χρήση υπερήχων. Με την βοήθεια των υπερήχων επιτυγχάνεται ικανοποιητική παραλαβή των μετάλλων χωρίς θέρμανση και σε συντομότερο χρονικό διάστημα.

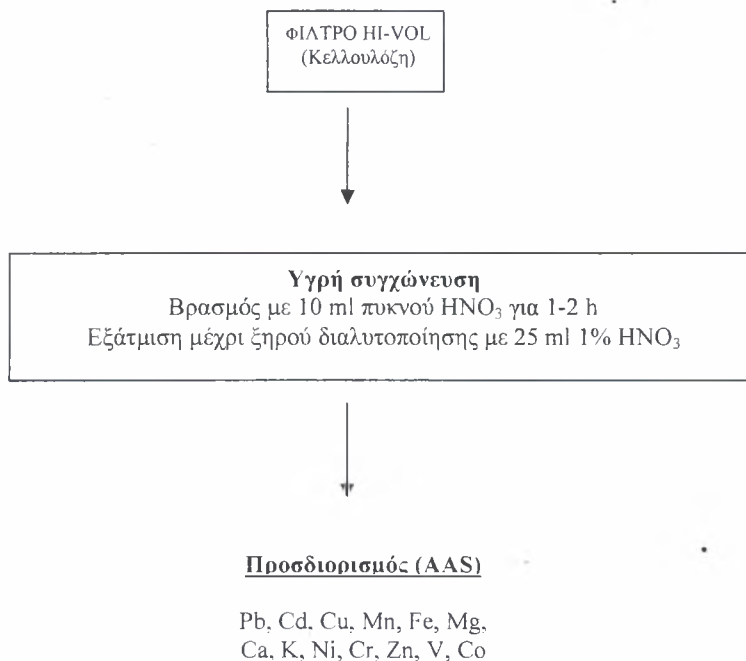
Στα Σχήματα 4.1-4.3 δίνονται ενδεικτικά διάφορες πειραματικές διαδικασίες διαλυτοποίησης αιωρούμενων σωματιδίων για τον προσδιορισμό μετάλλων.



Σχήμα 4.1 - Σχηματική πειραματική διαδικασία διαλυτοποίησης αιωρούμενων σωματιδίων με ξηρή τεφροποίηση.

4.3 Τοξικές οργανικές ενώσεις

Τα αιωρούμενα σωματίδια, ιδιαίτερα στις αστικές περιοχές, αποτελούνται κατά σημαντικό ποσοστό από οργανικό άνθρακα, ο οποίος εν μέρει εκπέμπεται από πρωτογενείς πηγές και εν μέρει σχηματίζεται δευτερογενώς από συμπύκνωση μη πτητικών προϊόντων φωτοξείδωσης υδρογονανθράκων. Το οργανικό αυτό κλάσμα των ατμοσφαιρικών σωματιδίων περιέχει εκατοντάδες ή και χιλιάδες οργανικές ενώσεις, όπως βιογενή κ-αλκάνια με περισσότερα από 15 άτομα άνθρακα, λιπαρά οξέα και αλκοόλες, άλατα λιπαρών οξέων θαλάσσιας προέλευσης, και, φυσικά, ανθρωπογενείς οργανικές ενώσεις με ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον εξαιτίας των τοξικών, μεταλλαξογόνων ή καρκινογόνων ιδιοτήτων τους, όπως είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) και τα παράγωγα τους, τα οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα (OPs), τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (Polychlorinated Biphenyls, PCBs) και οι πολυχλωριωμένες διβενζο-π-οξίνες και φουράνια (PCDD/Fs).



Σχήμα 4.2 - Σχηματική πειραματική διαδικασία διαλυτοποίησης αιωρούμενων σωματιδίων με υγρή χώνευση με HNO₃.

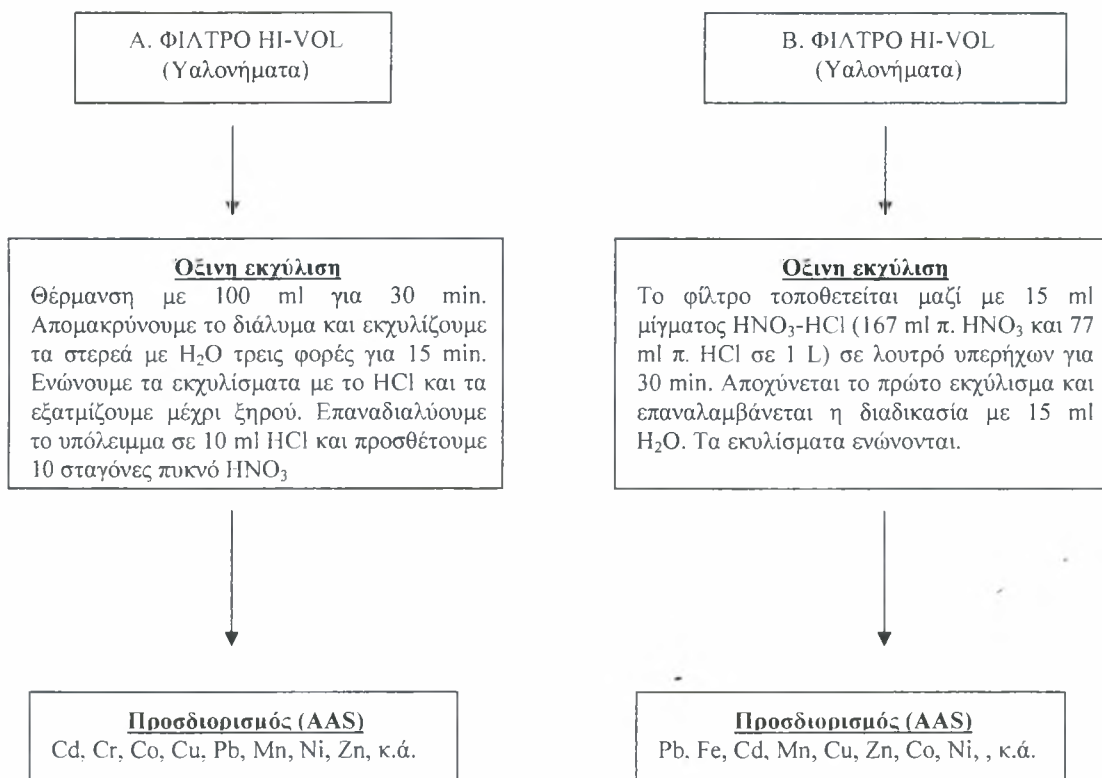
Η ανάλυση των τοξικών οργανικών ενώσεων, όπως συχνά αποκαλούνται όλοι οι οργανικοί ρύποι, αποτελεί μία επίπονη και χρονοβόρα διαδικασία κυρίως επειδή πρόκειται για ιχνοσυστατικά που περιέχονται σ' ένα δείγμα (αιωρούμενα σωματίδια) με ιδιαίτερα πολύπλοκη χημική σύσταση. Γενικά, όλες οι μέθοδοι περιλαμβάνουν τα εξής στάδια: δειγματοληψία, ανάκτηση, απομάκρυνση παρεμποδίσεων, χρωματογραφικό σχεδιασμό (Σχήμα 4.4).

Δειγματοληψία

Οι περισσότερες από τις τοξικές οργανικές ενώσεις που περιέχονται στα αιωρούμενα σωματίδια είναι ημιπτητικές (με τάση ατμών $p > 1 \cdot 10^{-2}$ mmHg στους 25°C), κατά συνέπεια κατανέμονται εν μέρει στη σωματιδιακή και εν μέρει στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας. Η κατανομή αυτή, η οποία εξαρτάται από την τάση ατμών της κάθε ένωσης και τη θερμοκρασία, έχει σημαντική επίδραση τόσο στην απομάκρυνση των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων από την ατμόσφαιρα με υγρή και ξηρή απόθεση, όσο και στην δειγματοληψία τους.

Η δειγματοληψία της σωματιδιακής φάσης των τοξικών οργανικών ενώσεων γίνεται, συνήθως, σε φίλτρα υαλονημάτων, τα οποία προηγουμένως υποβάλλονται σε καθαρισμό με θέρμανση στους περίπου 500°C για 2-6 h. Εκτός από τα υαλονήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα υλικά φίλτρων, όπως μεμβράνες Teflon, quartz, πολυκαρβονικές μεμβράνες, εστέρες κελουλόζης, κ.α. Όπως αναφέρθηκε σε άλλο κεφάλαιο το Teflon είναι ένα εξαιρετικό υλικό για δειγματοληψία σωματιδίων από την ατμόσφαιρα εξαιτίας της χαμηλής του επιφανειακής δραστηριότητας και της μικρής περιεκτικότητας σε οργανικά συστατικά, κάτι που καθιστά τη διαδικασία προκαθαρισμού τους μη απαραίτητη. Το μειονέκτημα τους είναι το υψηλό κόστος, γεγονός που περιορίζει την ευρεία χρήση του.

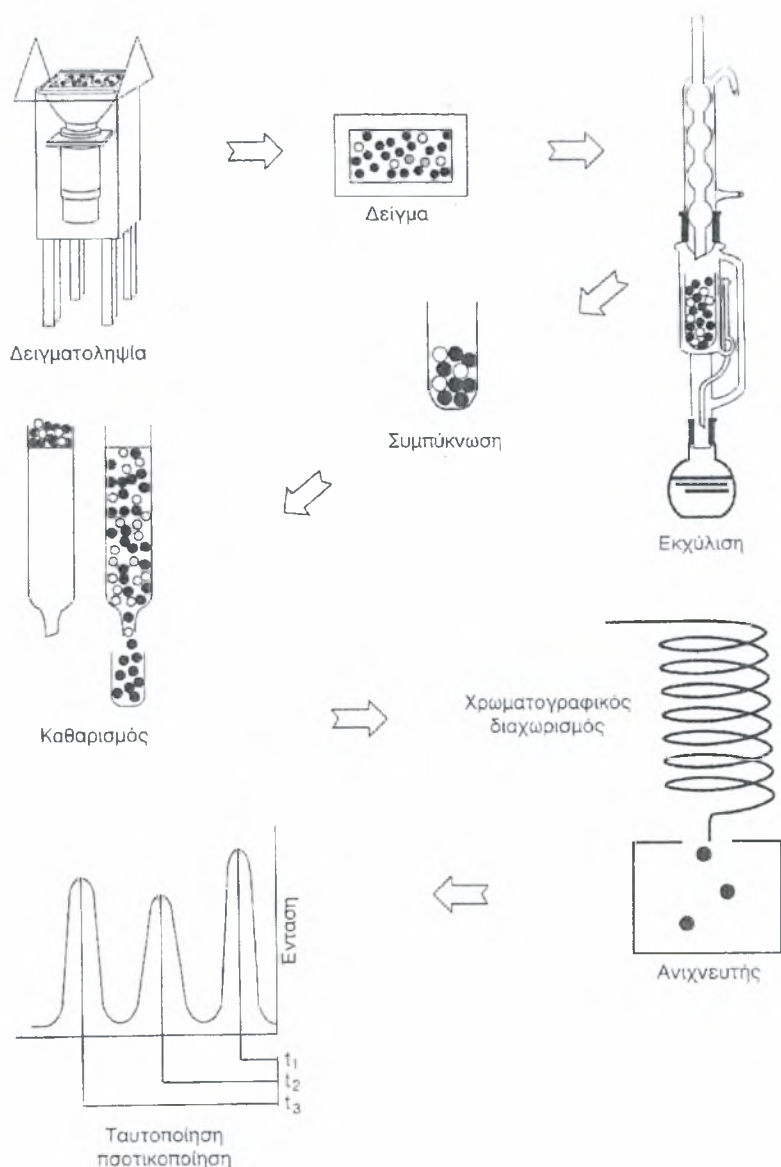
Η συλλογή της αέριας φάσης των τοξικών οργανικών ενώσεων επιτυγχάνεται με τη χρήση προσροφητικής παγίδας αμέσως μετά το φίλτρο συλλογής της σωματιδιακής φάσης. Προσροφητικά υλικά που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι ο αφρός πολυουρεθάνης (PUF), μη-πολικά συνθετικά πολυμερή (Tenax, XAD-2, XAD-4) και ειδικές μορφές SiO₂ (πχ. Florisil). Τα προσροφητικά υλικά, ιδιαίτερα ο αφρός πολυουρεθάνης, χρειάζονται καλό καθαρισμό πριν τη χρήση τους με οργανική εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet ή σε λουτρό υπερήχων.



Σχήμα 4.3 - Σχηματική πειραματική διαδικασία παραλαβής μετάλλων από αιωρούμενα σωματίδια με όξινη εκχύλιση : A) με θέρμανση (μέθοδος προτεινόμενη από την Perkin-Elmer) B) με υπέρηχους (μέθοδος προτεινόμενη από την US EPA).

Βασικές παράμετροι της συλλογής αντιπροσωπευτικού δείγματος (σωματιδιακής ή αέριας φάσης) των τοξικών οργανικών ενώσεων είναι η διάρκεια της δειγματοληψίας και η ταχύτητα της (παροχή). Σε παρατεταμένη δειγματοληψία με μεγάλη ταχύτητα (μεγαλύτερη από $1,0 \text{ m}^2/\text{min}$) υπάρχει ο κίνδυνος σφάλματος εξαιτίας της εκρόφησης των πιο πτητικών από τα συστατικά της σωματιδιακής φάσης. Για το λόγο αυτό, η διάρκεια της δειγματοληψίας κατά κανόνα δεν ξεπερνά τις 24 h, ενώ προτιμούνται, συνήθως, δειγματολήπτες μεσαίας ή χαμηλής παροχής. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι για όγκους δειγματοληπτούμενου αέρα μικρότερους από 2000 m^3 (σε 24ωρη δειγματοληψία με hi-vol παροχής στα $1.1 \text{ m}^3/\text{min}$, ο όγκος του δειγματοληπτούμενου αέρα είναι στα 1580 m^3) συλλέγονται ποσοτικά όλοι οι

σωματιδιακοί PAHs και μόνο για τις ελαφρύτερες ενώσεις ακεναφθένιο, ακεναφθυλένιο και φλουορένιο παρατηρούνται απώλειες λόγω εκρόφησης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 10°C . Η προτεινόμενη από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US EPA) μέθοδος δειγματοληψίας για τον προσδιορισμό τοξικών οργανικών ενώσεων περιλαμβάνει 24ωρη δειγματοληψία με δειγματολήπτη μεγάλου όγκου και συνδυασμό φίλτρου υαλονημάτων και προσροφητικής παγίδας από PUF ή XAD-2.



Σχήμα 4.4 - Γενικό σχήμα ανάλυσης οργανικών συστατικών των αιωρούμενων σωματιδίων (Samara, 1995).

Ανάκτηση

Η ανάκτηση των τοξικών οργανικών ενώσεων από το δείγμα των συλλεχθέντων αιωρούμενων σωματιδίων (ή από τη προσροφητική παγίδα) επιτυγχάνεται με εκχύλιση χρησιμοποιώντας κατάλληλους οργανικούς διαλύτες ή μίγματα διαλυτών.

Η πιο συνηθισμένη τεχνική εκχύλισης είναι η εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet. Για την τεχνική αυτή έχουν προταθεί διάφοροι χρόνοι εκχύλισης που κυμαίνονται από 1 μέχρι και 48 ώρες. Ο οργανικός διαλύτης επιλέγεται ανάλογα με την πολικότητα των ενώσεων προς ανάκτηση. Έτσι, για τους PAHs χρησιμοποιούνται διαλύτες χαμηλής ή μέτριας πολικότητας (κυκλοεξάνιο, τολουόλιο, διχλωρομεθάνιο, βενζόλιο, τετραϋδροφουράνιο, μεθανόλη, ακετόνη, κ.α.). Η ακετόνη, το βενζόλιο και το κυκλοεξάνιο έχουν την ικανότητα να εκχυλίζουν το βενζο[a]πυρένιο σε ποσοστό σχεδόν 100%. Προτιμάται, όμως, συνήθως το κυκλοεξάνιο επειδή δεν εκχυλίζει πίσσες και άλλες μη χαρακτηριζόμενες ουσίες και επειδή είναι λιγότερο τοξικό από το βενζόλιο. Μεγάλη εκχυλιστική ικανότητα για τους PAHs έχει και η μεθανόλη, η οποία όμως εκχυλίζει και πολλές άλλες οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Πολύ καλός διαλύτης θεωρείται το διχλωρομεθάνιο, ιδιαίτερα για τους υψηλού μοριακού βάρους, επειδή η εκχυλιστική του ικανότητα αυξάνει με το μοριακό βάρος του εκχυλιζόμενου συστατικού. Για τα PCBs και τα οργανοχλωριωμένα παρασιτικτόνα, η προτεινόμενη από την US EPA μέθοδο περιλαμβάνει εκχύλιση Soxhlet (14- 24 h) με μίγμα εξανίου- δισαιθυλαίρα (95:5). Τέλος, για τα PCDD/Fs, η Γερμανική νομοθεσία προτείνει 20-ωρη εκχύλιση των φίλτρων με τολουόλιο.

Η μέθοδος Soxhlet έχει δύο βασικά μειονεκτήματα : α) το μεγάλο χρόνο εκχύλισης και β) την πιθανότητα αποσύνθεσης θερμικά ασταθών οργανικών ενώσεων. Εναλλακτική τεχνική εκχύλισης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποτελεί η χρήση υπερήχων, η οποία συνδυάζει μεγάλη εκχυλιστική ικανότητα, απλότητα και συντομία (χρόνοι εκχύλισης μικρότεροι της 1 ώρας).

Άλλες τεχνικές εκχύλισης, οι οποίες όμως δεν χρησιμοποιούνται προς το παρόν ευρέως για την εκχύλιση της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης, είναι η εκχύλιση με χρήση υπερκρίσιμων ρευστών (Supercritical Fluid Extraction, SFE) και η επιταχυνόμενη εκχύλιση με διαλύτες (Accelerated Solvent Extraction, ASE). Οι

τεχνικές αυτές έχουν υψηλή εκχυλιστική ικανότητα, είναι λιγότερο χρονοβόρες από την εκχύλιση Soxhlet και απαιτούν μικρότερους όγκους διαλύτη.

Για την ανάκτηση των οργανικών τοξικών ενώσεων αέριας φάσης από τις προσροφητικές παγίδες εφαρμόζονται, γενικά, παρόμοιες διαδικασίες εκχύλισης όπως και για τα φίλτρα. Επιπλέον, σε ορισμένα προσροφητικά, όπως π.χ. το Tenax- GC, είναι δυνατή η θερμική εκρόφιση των προσροφηθέντων οργανικών συστατικών και η απ' ευθείας διαβίβασή τους στον αέριο χρωματογράφο.

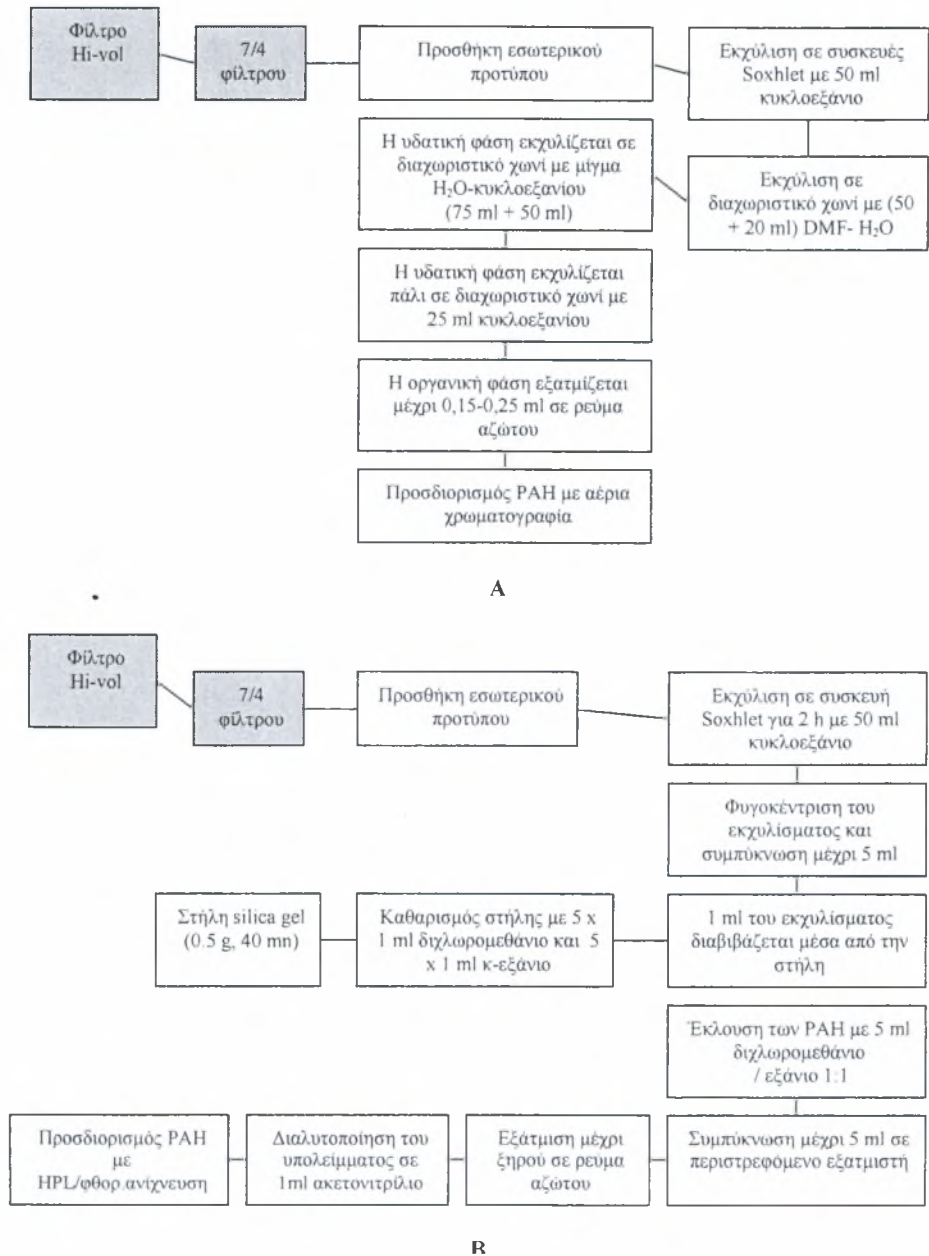
Απομάκρυνση παρεμποδίσεων

Κατά την εκχύλιση του δείγματος των αιωρούμενων σωματιδίων, εκτός από τις οργανικές ενώσεις προς ανάλυση, συνεκχυλίζονται και πλήθος άλλων οργανικών ή ανόργανων συστατικών, τα οποία αποτελούν εν δυνάμει παρεμποδίσεις. Η απομάκρυνση τους είναι συχνά απαραίτητη πριν από τον τελικό χρωματογραφικό προσδιορισμό. Αυτό επιτυγχάνεται με καθαρισμό του εκχυλίσματος (clean up) ή με κλασμάτωση (fractionation). Από τον καθαρισμό του εκχυλίσματος προκύπτει ένα κλάσμα προς ανάλυση, ενώ από την κλασμάτωση προκύπτουν περισσότερα κλάσματα, το κάθε ένα από τα οποία περιέχει διαφορετική κατηγορία οργανικών ενώσεων, π.χ. αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, μητρικούς PAHs, οξυγονωμένα παράγωγα, κ.α.

Για τον καθαρισμό ή την κλασμάτωση του εκχυλίσματος εφαρμόζονται δύο τεχνικές: α) η υγρή- υγρή κατανομή και β) η χρωματογραφία ανοικτής στήλης. Έτσι, κατά τον προσδιορισμό των PAHs, υδρόφιλες και πολικές ενώσεις μπορούν να απομακρυνθούν με κατανομή του αρχικού εκχυλίσματος του κυκλοεξανίου σε μίγμα αιθανόλης- νερού ή ακετόνης- νερού. Στη χρωματογραφία ανοικτής στήλης, το προς καθαρισμό εκχύλισμα διαβιβάζεται μέσα από τη στήλη ενεργοποιημένης πηκτής SiO_2 , Al_2O_3 , Florisil ή άλλες στερεής προσροφητικής φάσης. Γενικά, η χρωματογραφία στήλης είναι λιγότερο χρονοβόρα και επίπονη από την υγρή- υγρή κατανομή. Στήλες με SiO_2 και Al_2O_3 χρησιμοποιούνται συχνά και για κλασμάτωση του αρχικού εκχυλίσματος σε κλάσματα διαφορετικής πολικότητας.

Τα τελευταία χρόνια, μεγάλη εφαρμογή βρίσκει η τεχνική εκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Extraction, SPE) με χρήση μικροστηλών μίας χρήσης. Οι στήλες μπορούν να περιέχουν SiO_2 ή SiO_2 χημικά τροποποιημένο (δηλ. με δεσμευμένες οκταδέκυλο- αμινοπρόπυλο- ή κυανο- ομάδες). Αν και η αρχή της SPE δεν διαφέρει από εκείνη της χρωματογραφίας ανοικτής στήλης, η χρήση έτοιμων μικροστηλών

μιας χρήσης μπορεί να είναι πιο οικονομική σε περιπτώσεις όπου χρειάζεται καθαρισμός μεγάλου αριθμού παρόμοιων δειγμάτων. Στο Σχήμα 4.5 δίνονται παραδείγματα καθαρισμού με υγρή – υγρή κατανομή και με στήλη SiO₂.



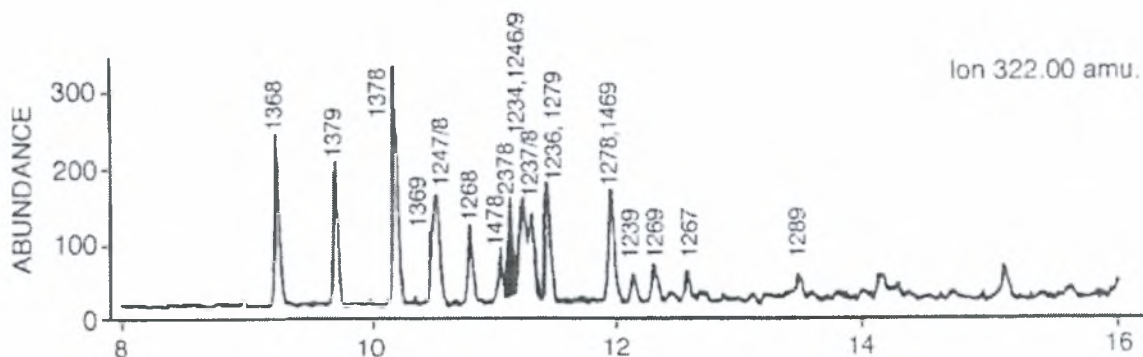
Σχήμα 4.5 - Σχηματική απεικόνιση διαδικασία εκχύλισης φίλτρων HI-VOL (fiber glass) για τον προσδιορισμό PAHs. A) Καθαρισμός με εκχύλιση. B) Καθαρισμός με στήλη SiO₂.

Χρωματογραφικός προσδιορισμός

Οι χαμηλές συγκεντρώσεις των τοξικών οργανικών ενώσεων στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας απαιτούν εκτός από την απομάκρυνση των πιθανών παρεμποδίσεων και τον εμπλουτισμό του δείγματος, τη χρήση αναλυτικών μεθόδων με μεγάλη ακρίβεια, επαναληψιμότητα και ευαισθησία. Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό των σημαντικότερων κατηγοριών οργανικών ρύπων της ατμόσφαιρας.

α) Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα (OCPs)

Το κύριο αναλυτικό εργαλείο για τις ενώσεις αυτές είναι η αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (GC/ECD). Ο ανιχνευτής ECD είναι πολύ ευαίσθητος και εκλεκτικός σε άτομα αλογόνων, οπότε ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος παρεμποδίσεων. Με κατάλληλη χρωματογραφική στήλη και θερμοκρασιακό πρόγραμμα, μπορεί να επιτευχθεί χρωματογραφικός διαχωρισμός μεγάλου αριθμού συμπαραγώγων PCBs και οργανοχλωριωμένων ενώσεων.



Σχήμα 4.6 - Χρωματογράφημα των μοριακών θραυσμάτων (m/z 322) των τετραχλωρο- π -διοξίνων σε εκχύλισμα ιπτάμενης τέφρας από αποτεφρωτές αστικών απορριμμάτων.

β) Πολυχλωριωμένες διβενζο- π -διοξίνες και φουράνιο (PCDD/Fs)

Η ανάλυση των PCDD/Fs έχει σήμερα αναπτυχθεί σημαντικά. Συνήθως, χρησιμοποιείται συνδυασμός αέριας χρωματογραφίας υψηλής διακριτικής ικανότητας

(HRGC) με ανιχνευτή μάζας υψηλής ή χαμηλής διακριτικής ικανότητας (HRMS ή LRMS) με ιονισμό ηλεκτρονίων (EI) ή αρνητικό χημικό ιονισμό (NCI). Τα όρια ανίχνευσης είναι της τάξης του ppt ή ακόμη χαμηλότερα. Εξαιτίας των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων των ενώσεων αυτών στα ατμοσφαιρικά δείγματα είναι σημαντική η ελαχιστοποίηση των παρεμποδίσεων με καθαρισμό και κλασμάτωση. Δευτερωμένα συμπαράγωγα των PCDD/Fs (π.χ. ^{13}C -2,3,7,8-TCDD, ^{13}C -2,3,7,8-TCDF) χρησιμοποιούνται ως εσωτερικά πρότυπα για την ποσοτικοποίηση, αλλά και για την εκτίμηση της ανάκτησης από το αρχικό δείγμα. Στο Σχήμα 4.6 παρατίθεται ένα χρωματογράφημα των μοριακών θραυσμάτων (m/z 322) των τετραχλωρο-π-διοξίνων σε εκχύλισμα ιπτάμενης τέφρας που εκπέμπεται από αποτεφρωτήρες αστικών απορριμμάτων.

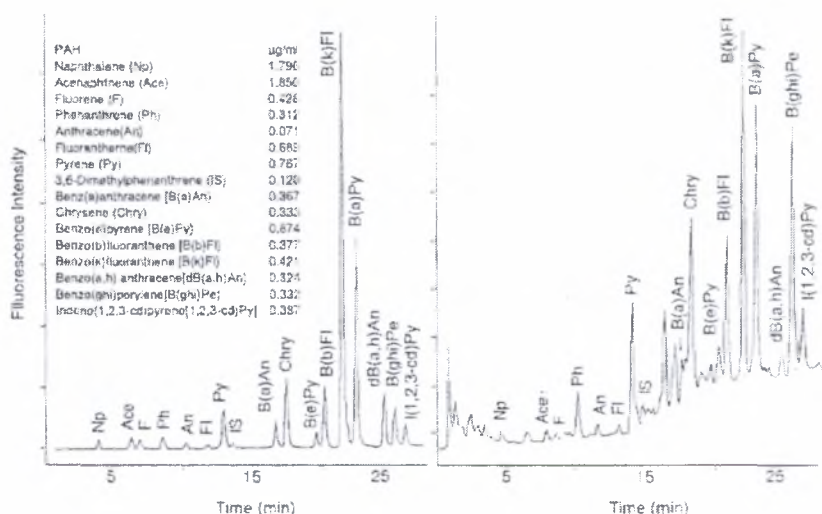
γ) Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs)

Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος προσδιορισμού των PAH είναι η αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή φλόγας (GC/FID), αν και η ανάπτυξη της καθυστέρησε αρκετά εξαιτίας της χαμηλής πτητικότητας των υψηλού μοριακού βάρους ενώσεων (π.χ. το σημείου βρασμού του ναφθαλινίου είναι 218°C , ενώ του κορονενίου είναι 525°C). Με τις στήλες που χρησιμοποιούνται σήμερα (τριχοειδείς στήλες από τηγμένο SiO_2 των οποίων η επιφάνεια είναι καλυμμένη με κάποιο σιλανιούχο αντιδραστήριο, π.χ. διμεθυλοπολυσιλοξάνιο, διμεθυλο-διφαι-νυλο-πολυσιλοξάνιο ή διμεθυλο-κυανοπροπυλενο-πολυσιλοξάνιο) επιτυγχάνεται πλήρης διαχωρισμός των συνηθέστερα απαντώμενων στα ατμοσφαιρικά δείγματα PAHs (από το ναφθαλίνιο ως το κορονένιο) με τα βενζο-φλουορανθένια να παρουσιάζουν μόνο πρόβλημα συνέκλουσης. Η ταυτοποίηση των χρωματογραφικών κορυφών στηρίζεται στη σύγκριση των χρόνων συγκράτησης με τους χρόνους συγκράτησης των πρότυπων ουσιών. Η ποσοτικοποίηση στηρίζεται συνήθως στη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου, αλλά και στη χρήση των εσωτερικών προτύπων (π.χ. 3,6-διμεθυλο-φαινανθρένιο, βενζο[b]φλουορένιο, κ.α.). Τα τυπικά όρια ανίχνευσης των PAHs με GC/FID κυμαίνονται μεταξύ 0,05 και 0,5 ng.

Η αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή μάζας (GC/MS) παρέχει το σημαντικό πλεονέκτημα της επιβεβαιωμένης ταυτοποίησης των χρωματογραφικών κορυφών με σύγκριση του φάσματος μάζας που αντιστοιχεί σε κάθε κορυφή με τα φάσματα πρότυπων ουσιών που είναι αποθηκευμένα στη βιβλιοθήκη φασμάτων του οργάνου.

Επειδή στις συνήθεις συνθήκες ιονισμού με ηλεκτρόνια (EI), τα φάσματα μάζας των ισομερών PAHs (π.χ. φλουορανθένιο και πυρένιο) είναι σχεδόν πανομοιότυπα, για την ταυτοποίηση είναι απαραίτητη και η σύγκριση των χρόνων συγκράτησης. Η ποσοτικοποίηση γίνεται είτε με εξωτερικά πρότυπα (πρότυπες ουσίες), είτε με εσωτερικά πρότυπα (δευτεριωμένες ενώσεις όπως perylene-d₁₂, chrysene-d₁₂, acenaphthene-d₁₀, naphthalene-d₈, phenanthrene-d₁₀, κ.α.). Τα όρια ανίχνευσης των PAHs με GC/MS μπορούν να κατέβουν στην τάξη του pg.

Ωστόσο, η αέρια χρωματογραφία συχνά είναι ανεπαρκής για την ανάλυση των PAHs εξαιτίας της θερμικής αστάθειας ορισμένων μελών αυτής της κατηγορίας και της χαμηλής πτητικότητας των μελών υψηλού μοριακού βάρους. Η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα στην ανάλυση των PAHs: α) καλύτερο διαχωρισμό των ισομερών PAHs (π.χ. βενζο[a]πυρένιο, βενζο[e]πυρένιο), β) μεγαλύτερη εκλεκτικότητα εξαιτίας του γεγονότος ότι στην HPLC ότι ο αναλυτής αλληλεπιδρά τόσο με τη σταθερή όσο και με τη κινητή φάση, γ) ο διαχωρισμός των PAHs γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, οπότε περιορίζεται ο κίνδυνος θερμικής διάσπασης.



Σχήμα 4.7 - Χρωματογράφημα HPLC/ FLD : α) πρότυπου μίγματος PAHs (NIST SRM 1647c), β) αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης (Manoli and Samara, 1995).

Η ανίχνευση των PAHs στη μέθοδο HPLC γίνεται είτε με ανιχνευτή UV είτε με φθορισμομετρικό ανιχνευτή (FLD). Με τον απλό ανιχνευτή UV η ανίχνευση γίνεται στα 220 nm και η ποσοτικοποίηση συχνά παρουσιάζει προβλήματα λόγω της συνέκλωσης μητρικών PAHs και αλκυλο-παραγώγων τους. Ο ανιχνευτής UV με φωτοδιόδους (DAD) έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να συγκρίνει τα φάσματα UV των χρωματογραφικών κορυφών με τα φάσματα πρότυπων ουσιών και να επιβεβαιώσει με τον τρόπο αυτό την ταυτοποίηση των PAHs σε επίπεδα ng. Ωστόσο, ο φθορισμομετρικός ανιχνευτής (FLD) συνδυάζει τη μεγάλη ευαισθησία με την εκλεκτικότητα, αφού ελαχιστοποιεί τις παρεμποδίσεις από ενώσεις που δεν απορροφούν ούτε φθορίζουν στα μήκη κύματος που απορροφούν και φθορίζουν οι PAHs. Τα όρια ανίχνευσης των PAHs με HPLC/ FLD είναι της τάξης των pg. Στο Σχήμα 4.7 δίνεται ένα χρωματογράφημα HPLC/ FLD αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης.

4.4 Όξινα-Αλκαλικά συστατικά

Θειϊκά και νιτρικά άλατα

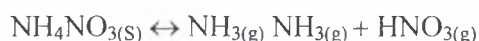
Με τον όρο «όξινα συστατικά» της σωματιδιακής ύλης εννοούμε κυρίως τα αερολύματα θειϊκών και νιτρικών αλάτων, τα οποία εκπέμπονται από διάφορες πηγές ή σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα με ετερογενή οξείδωση των αντιστοιχών οξειδίων SO₂ και NO₂.

Η κύρια φυσική πηγή θειϊκών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα είναι η οξείδωση του H₂S. Ακόμη, αερολύματα θειϊκών εκπέμπονται με τα θαλάσσια «σπρέι» και τη διάβρωση των πετρωμάτων. Ανθρωπογενείς πηγές είναι διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, κυρίως, όμως, η ετερογενής οξείδωση του ανθρωπογενούς SO₂. Γενικά, οι συγκεντρώσεις των θειϊκών αερολυμάτων στις αστικές και βιομηχανικές περιοχές είναι σημαντικά υψηλότερες από εκείνες των αγροτικών περιοχών.

Τα θειϊκά αερολύματα αποτελούν ένα από τα κυριότερα συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων μικρού μεγέθους και σ' αυτά οφείλεται, κυρίως, η ισχυρή οξύτητα των σωματιδίων. Ένα μεγάλο μέρος των θειϊκών αερολυμάτων είναι με μορφή (NH₄)₂SO₄, σαν αποτέλεσμα εξουδετέρωσης με ατμοσφαιρική αμμωνία, ενώ ένα μικρότερο μέρος είναι με μορφή NH₄HSO₄ (ισχυρό οξύ) ή H₂SO₄. Τέλος, η αντίδραση σωματιδίων CaCO₃ με αέριο SO₂ προς σχηματισμό CaSO₄ θεωρείται πολύ

πιθανή, ιδίως σε περιοχές όπου υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδιακών ενώσεων του Ca στην ατμόσφαιρα (σκόνη εδάφους, οικοδομικές δραστηριότητες, κ.ά.).

Τα νιτρικά αερολύματα σχηματίζονται αποκλειστικά από την οξείδωση του NO_2 στην ατμόσφαιρα. Η οξείδωση αυτή επιτυγχάνεται στην οξειδωτική ατμόσφαιρα του φωτοχημικού νέφους. Η κυριότερη σωματιδιακή νιτρική ένωση στην ατμόσφαιρα είναι το NH_4NO_3 , το οποίο σχηματίζεται από την εξουδετέρωση του HNO_3 με αέρια αμμωνία. Το NH_4NO_3 βρίσκεται σε ισορροπία με την NH_3 και το HNO_3 και μπορεί να εξαχνωθεί με θέρμανση ή να σχηματιστεί από τα αέρια συστατικά του, αν το ρεύμα του αέρα ψυχθεί, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η εξάρτηση της παραπάνω ισορροπίας από τη θερμοκρασία πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη δειγματοληψία, η οποία πρέπει να γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε ελάχιστη υποπίεση.

Δειγματοληψία: Η δειγματοληψία των θειϊκών και νιτρικών αερολυμάτων γίνεται με διήθηση του αέρα μέσα από κατάλληλο φίλτρο. Τα φίλτρα από υαλοήματα είναι ακατάλληλα για τη δειγματοληψία θειϊκών, επειδή ευνοούν τον αυθιγενή σχηματισμό θειϊκών με οξείδωση του SO_2 . Τα φίλτρα κελλουλόξης Whatman No 41 έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε διαλυτά SO_4^{2-} και NO_3^- και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δειγματοληψία, ενώ τα καταλληλότερα είναι τα φίλτρα Teflon, τα οποία και χαμηλή περιεκτικότητα έχουν σε διαλυτά θειϊκά και νιτρικά και δεν επιτρέπουν το σχηματισμό σωματιδιακών νιτρικών από προσρόφιση NO_2 ή HNO_3 .

Μετά τη δειγματοληψία, τα θειϊκά και νιτρικά αερολύματα μετατρέπονται σε διαλυτά SO_4^{2-} και NO_3^- με εκχύλιση του φίλτρου με δισαπιονισμένο νερό. Η διαλυτοποίηση επιταχύνεται με ελαφριά θέρμανση ή με τη χρήση υπερήχων.

Προσδιορισμός: Ο προσδιορισμός των SO_4^{2-} και NONO_3^- στο υδατικό εκχύλισμα γίνεται είτε φωτομετρικά, κυρίως, όμως με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας.

Αμμωνιακά άλατα

Εκτός από τον προσδιορισμό των θειϊκών και νιτρικών αερολυμάτων, ενδιαφέρον παρουσιάζει και ο προσδιορισμός των αμμωνιακών αερολυμάτων, τα οποία προκύπτουν από την εξουδετέρωση των όξινων συστατικών της ατμόσφαιρας με NH_3 . Το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ είναι ένα από τα κύρια συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα κατοικημένων περιοχών. Σε ορισμένες περιπτώσεις που η ποσότητα της ατμοσφαιρικής NH_3 δεν επαρκεί για πλήρη εξουδετέρωση του H_2SO_4 , σχηματίζεται το όξινο θειϊκό αμμώνιο (NH_4HSO_4), από τα πιο όξινα συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων.

Η δειγματοληψία των αμμωνιακών αερολυμάτων είναι η ίδια με εκείνη των θειϊκών και νιτρικών. Προβλήματα δημιουργούνται εξαιτίας της σχετικής πτητικότητας ορισμένων αμμωνιακών αλάτων, όπως π.χ. των NH_3NO_4 και NH_4Cl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Άλλο πρόβλημα μπορεί να προκύψει από την αντίδραση της αέριας αμμωνίας με όξινα θειϊκά που συλλέγονται στο φίλτρο και έτσι να αυξηθεί η περιεκτικότητα των σωματιδίων σε αμμωνιακά άλατα. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με τη χρήση απογυμνωτή (denuder), ο οποίος απομακρύνει την NH_3 πριν τη συλλογή των σωματιδίων.

Τα αμμωνιακά αερολύματα διαλυτοποιούνται κατά την εκχύλιση του φίλτρου με H_2O προς σχηματισμό NH_4^+ , τα οποία προσδιορίζονται είτε φωτομετρικά (π.χ. με τη μέθοδο της ινδοφαινόλης), είτε κυρίως με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας.

4.5 Προσδιορισμός του είδους των ενώσεων της σωματιδιακής ύλης (speciation)

Ο προσδιορισμός του είδους των ενώσεων με τις οποίες οι διάφοροι ρύποι περιέχονται στη σωματιδιακή ύλη έχει ιδιαίτερη σημασία, γιατί το είδος επηρεάζει τόσο την τοξικότητα, όσο και την κινητικότητα ενός σωματιδιακού ρύπου στο περιβάλλον. Για παράδειγμα, τα αερολύματα PbCl_2 , διαμέτρου 1 μm , αποτίθενται εύκολα στις κυψελίδες των πνευμόνων, όπου προσλαμβάνονται κυρίως από τη γαστρεντερική οδό και ελάχιστα απορροφούνται. Ένας απλός, όμως, προσδιορισμός του Pb στον αέρα δεν παρέχει καμία πληροφορία σχετικά με το αν ο Pb βρίσκεται με μορφή χλωριούχων ή θειούχων ενώσεων. Είναι επίσης, γνωστό ότι οι περιβαλλοντικές επιδράσεις των θειϊκών είναι πολύ περισσότερο δυσμενείς όταν αυτά

βρίσκονται με μορφή H_2SO_4 παρά ως $(NH_4)_2SO_4$. Τέλος, η γνώση του είδους των ενώσεων της σωματιδιακής ύλης είναι εξαιρετικά χρήσιμη στη μελέτη της χημείας της ατμόσφαιρας, για τη διευκρίνιση των χημικών διεργασιών σχηματισμού ή απομάκρυνσης διαφόρων ρύπων.

Για τον προσδιορισμό του είδους των ενώσεων της σωματιδιακής ύλης, χρησιμοποιούνται μέθοδοι μικροσκοπικές και μακροσκοπικές. Οι μικροσκοπικές μέθοδοι στηρίζονται στην εξέταση μεμονωμένων σωματιδίων για την εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με τη χημική τους σύσταση. Η μέθοδος του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι η πιο γνωστή τεχνική που χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό. Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την ανίχνευση και ταυτοποίηση ινών αμιάντου στην ατμόσφαιρα. Γενικά, όμως, οι πληροφορίες που εξάγονται από την εξέταση μεμονωμένων σωματιδίων δε μπορούν να επεκταθούν στο σύνολο των αιωρούμενων σωματιδίων που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα μιας κατοικημένης περιοχής.

Χημικός χαρακτηρισμός του συνόλου της σωματιδιακής ύλης και όχι μόνο μεμονωμένων σωματιδίων μπορεί να επιτευχθεί με μακροσκοπικές μεθόδους, η κυριότερη από τις οποίες είναι η μέθοδος της περίθλασης ακτινών-X (X-Ray Diffraction, XRD).

4.6 Εξειδικευμένες τεχνικές χημικής ανάλυσης

Η χημική ανάλυση του συλλεχθέντος υλικού μπορεί να γίνει με τους παρακάτω τρόπους:

4.6.1 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (FAA, GFAA)

FAA : Flame Atomic Absorption Spectroscopy

GFAA : Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy

Οι παραπάνω μέθοδοι χημικής ανάλυσης είναι παρόμοιες, ειδικά αν λάβουμε υπ' όψιν ότι η αρχή μέτρησης και για τις δύο είναι ίδια. Εντούτοις διαφέρουν στον τρόπο εισαγωγής του δείγματος στο όργανο ανάλυσης. Και οι δύο τύποι φασματοσκοπιών ατομικής απορρόφησης περιλαμβάνουν ακτινοβόληση του δείγματος με φως ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος καθώς και μέτρηση ποσοστού του φωτός όπου απορροφήθηκε. Κάθε στοιχείο απορροφά ακτινοβολία σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Επομένως, η ανάλυση για κάθε στοιχείο απαιτεί

διαφορετική πηγή φωτός οπότε μόνο ένα στοιχείο μπορεί να προσδιοριστεί σε κάποια χρονική στιγμή. Στην μέθοδο FAA γίνεται ψεκασμός του δείγματος και εισάγεται σε μια οπτική δέσμη φωτός χρησιμοποιώντας φλόγα κυρίως αέρος/ασετυλίνης ή νιτρικού οξέος/ασετυλίνης. Στην μέθοδο GFAA χρησιμοποιείται δέσμη φωτός από γραφίτη και ο ψεκασμός του δείγματος γίνεται ηλεκτροθερμικά. Και στις δύο τεχνικές το δείγμα καταστρέφεται διότι αφομοιώνεται ή εξάγεται για την εισαγωγή του στο σύστημα ανάλυσης. Όσον αφορά το όριο ανίχνευσης στην τεχνική GFAA είναι δύο κλάσεις καλύτερο σε σχέση με την τεχνική FAA.

Πίνακας 4.1 - Αναλυτικές τεχνικές για τη χημική ανάλυση αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης (προτεινόμενες από την EPA).

Μέθοδος	Αναλυτική Τεχνική
Μέθοδος IO-3.2	Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης
Μέθοδος IO-3.3	Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων – X
Μέθοδος IO-3.4	Επαγωγικά συνδεδεμένη φασματοσκοπία πλάσματος
Μέθοδος IO-3.5	Επαγωγικά συνδεδεμένη φασματομετρία πλάσματος / μάζας
Μέθοδος IO-3.6	Φασματοσκοπία ακτίνων – X λόγω εκπομπής πρωτονίων
Μέθοδος IO-3.7	Ανάλυση ενεργοποίησης νετρονίων

4.6.2 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

XRF : X-ray Fluorescence Spectroscopy

Στην τεχνική XRF, το δείγμα ακτινοβολείται με δέσμη φωτός από ακτίνες X και τα στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα εκπέμπουν τις ακτίνες X σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Τα μήκη κύματος που ανιχνεύονται προσδιορίζουν ποια στοιχεία είναι παρόντα και η ποσότητα κάθε στοιχείου καθορίζεται από την ένταση των ακτίνων X σε κάθε χαρακτηριστικό μήκος κύματος. Αυτή η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλα τα στοιχεία με ατομικά βάρη από 11 (νάτριο) μέχρι 92 (ουράνιο). Επίσης δεν είναι καταστρεπτική για το δείγμα και απαιτεί ελάχιστη προετοιμασία δειγμάτων (το φίλτρο παρεμβάλλεται άμεσα στο όργανο για την ανάλυση). Τα φίλτρα που

χρησιμοποιούνται συνήθως είναι από Teflon ή νάυλον φίλτρα που χρησιμοποιούνται στις διχοτομικές ή Partisol συσκευές.

4.6.3 Επαγωγικά συνδεδεμένο πλάσμα με ατομικής απορρόφησης φασματοσκοπία (ICP)

ICP : Inductively Coupled Plasma atomic emission spectroscopy

Στην ανάλυση ICP, το δείγμα διεγείρεται χρησιμοποιώντας “torch” (φανός) πλάσμα αργού. Όταν τα διεγερμένα άτομα επιστρέφουν στην κανονική τους κατάσταση, τότε το κάθε στοιχείο εκπέμπει ένα χαρακτηριστικό μήκος κύματος. Τα μήκη κύματος και οι εντάσεις τους δείχνουν την παρουσία και τα ποσοστά του κάθε στοιχείου αντίστοιχα. Μπορούν να καθοριστούν μέχρι και 48 στοιχεία ταυτόχρονα. Το δείγμα σε αυτή την τεχνική ανάλυσης (όπως στην FAA και GFAA) πρέπει να εξαχθεί και να αφομοιωθεί για την ανάλυση του ενώ αποτελεί και καταστρεπτική τεχνική για το δείγμα. Το όριο ανίχνευσης είναι ίσο ή λίγο καλύτερο από την FAA. Δεν συμβαίνει το ίδιο όμως με το όριο της GFAA, το οποίο είναι πολύ καλύτερο για τα περισσότερα στοιχεία.

4.6.4 Επαγωγικά συνδεδεμένο πλάσμα με μαζική φασματομετρία (ICP/MS)

ICP/MS : Inductively Coupled Plasma / Mass Spectrometry

Σε αυτή την περίπτωση συναντάμε πάλι το πλάσμα αργού «φανού» (torch) με σκοπό να παραχθούν τα στοιχειώδη ιόντα για τον χωρισμό και την ταυτοποίηση από την μαζική φασματομετρία (MS). Αυτή η τεχνική ανάλυσης επιτρέπει σε περισσότερα από 60 στοιχεία να προσδιοριστούν ταυτόχρονα, όπως ακόμη και τα ισότοπα ενός στοιχείου. Και σε αυτή την περίπτωση το δείγμα καταστρέφεται. Το μεγάλο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι το κόστος της, διότι ένα όργανο ICP/MS είναι πολύ ακριβό και μάλιστα έχει και χαμηλό όριο ανίχνευσης.

4.6.5 Φασματοσκοπία ακτινών-Χ προκαλούμενη από εκπομπή πρωτονίων (PIXE)

PIXE : Proton Induced X-ray Emission spectroscopy

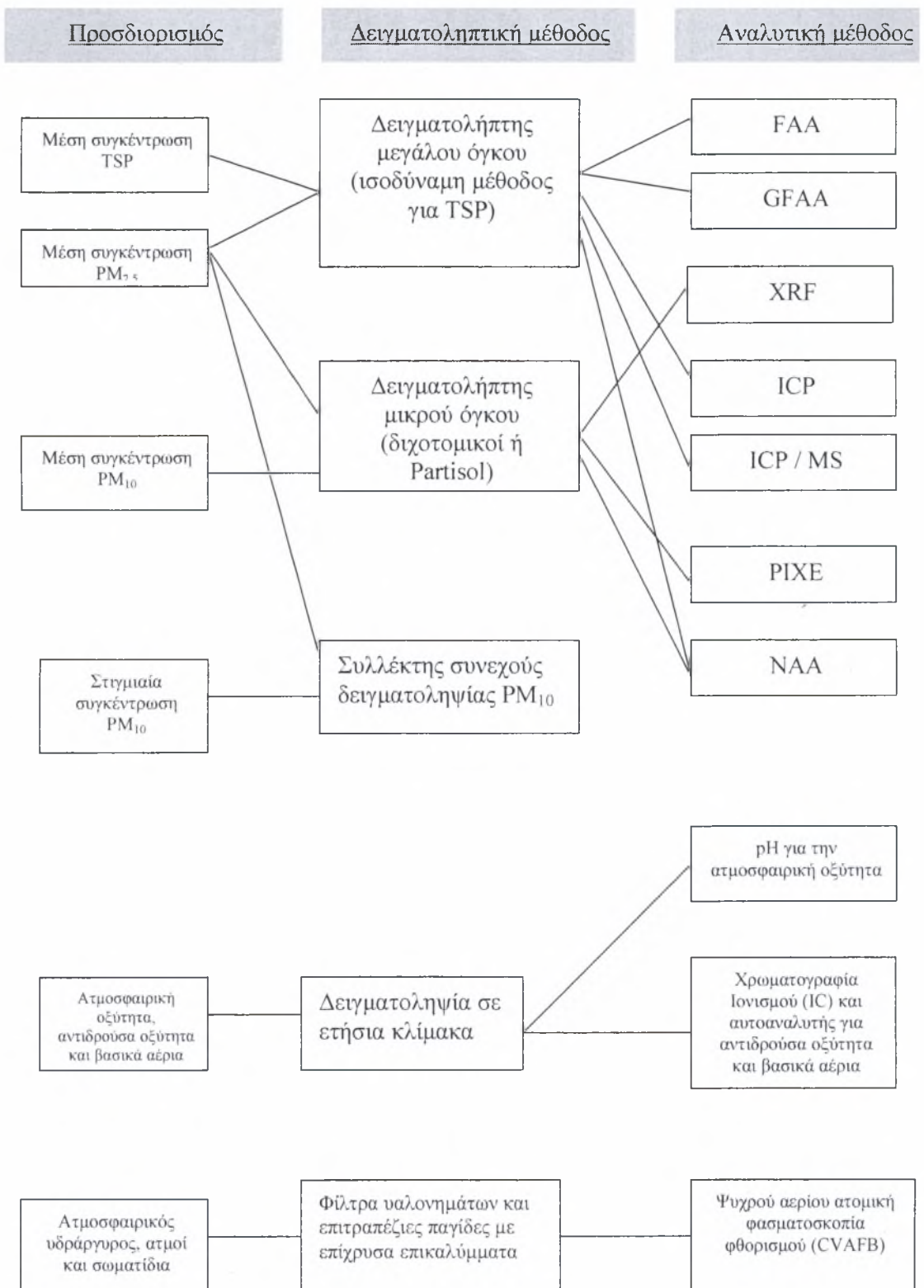
Η μέθοδος PIXE είναι παρόμοια με την μέθοδο XRF εξ' αιτίας ότι το δείγμα ακτινοβολείται από μια πηγή υψηλής ενέργειας, σε αυτή την περίπτωση ενεργειακά υψηλά πρωτόνια, με σκοπό να επηρεάσουν τα ηλεκτρόνια στις εσωτερικές στιβάδες. Και σε αυτή την περίπτωση η συλλογή του PM₁₀ γίνεται από διχοτομικές ή Partisol δειγματοληπτικές συσκευές.

4.6.6 Ανάλυση ενεργοποίησης νετρονίων (NAA)

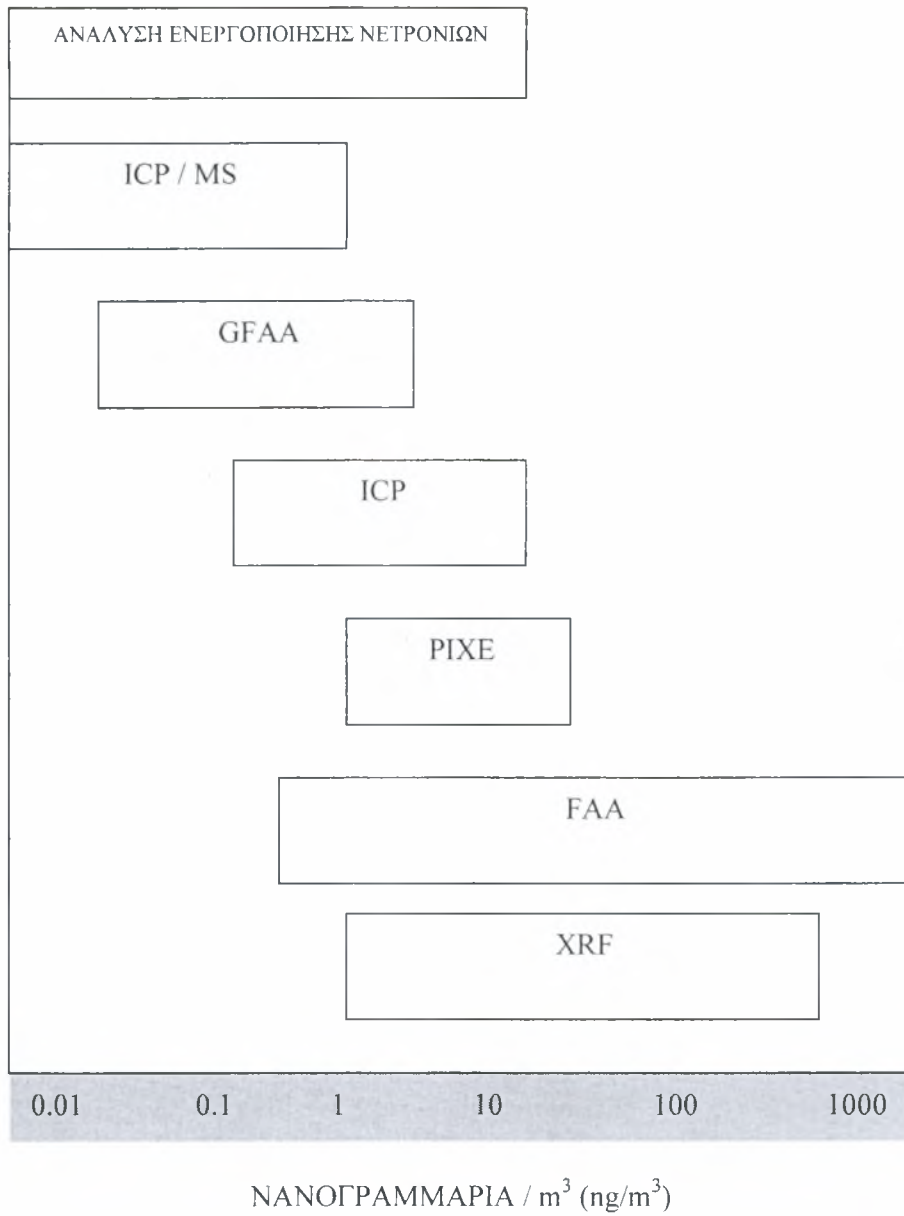
NAA: Neutron Activation Analysis

Στην ανάλυση NAA, το δείγμα εκτίθεται σε μια υψηλή θερμική ροή νετρονίων σε έναν πυρηνικό αντιδραστήρα ή επιταχυντή. Τα στοιχεία του δείγματος μετασχηματίζονται σε ραδιενεργά ισότοπα που εκπέμπουν οι ακτίνες γ. Είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη μέθοδος αν και δεν μπορεί να εντοπίσει στοιχεία όπως το νικέλιο, πυρίτιο, κοβάλτιο και μόλυβδο. Επίσης δεν απαιτεί σημαντικά προετοιμασία του δείγματος αλλά είναι καταστρεπτική για το δείγμα. Όμως δεν απαιτεί προσθήκη οπουδήποτε ξένου υλικού ώστε να ακτινοβοληθεί. Και σε αυτή την περίπτωση η συλλογή του PM₁₀ γίνεται από διχοτομικές ή Partisol δειγματοληπτικές συσκευές.

Παρακάτω γίνεται συσχετισμός μεταξύ προσδιορισμού αέριου ρύπου και σωματιδίων, δειγματοληπτικής μεθόδου και αναλυτικής τεχνικής (Σχήμα 4.8), δίδονται παραδείγματα τυπικών ορίων ανίχνευσης για τις αναλυτικές τεχνικές που προτείνονται από την EPA (Σχήμα 4.9) και παρουσιάζονται πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των αναλυτικών τεχνικών (Πίνακας 4.2). Τέλος ακολουθεί μία σχηματική απεικόνιση της παραγωγικότητας των αναλυτικών τεχνικών (Σχήμα 4.10)



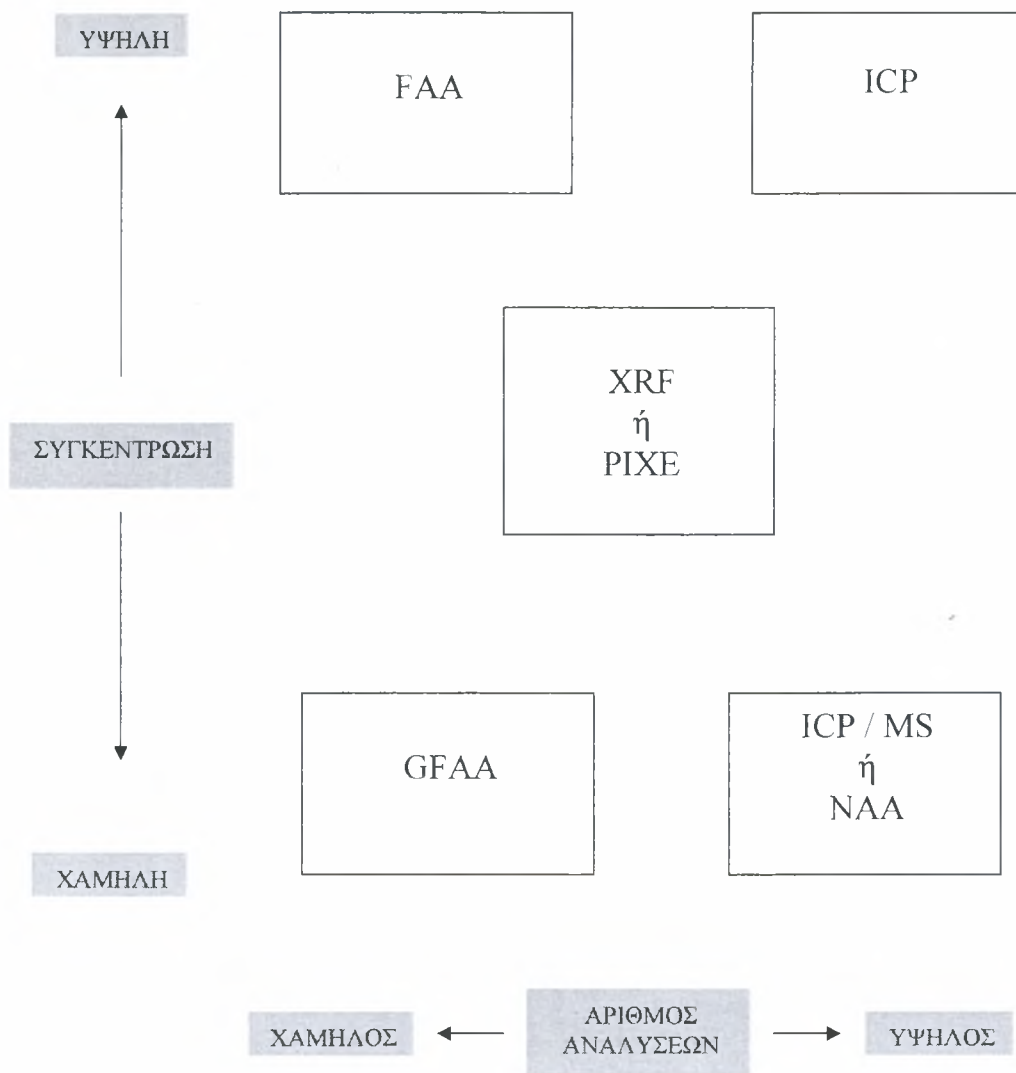
Σχήμα 4.8 - Συσχετισμός μεταξύ προσδιορισμού αέριου ρύπου και σωματιδίων, δειγματοληπτικής μεθόδου και αναλυτικής τεχνικής (EPA, 2006).



Σχήμα 4.9 - Παράδειγμα των τυπικών ορίων ανίχνευσης για τις αναλυτικές τεχνικές που προτείνονται από την EPA.

Πίνακας 4.2 - Συγκεντρωτικός πίνακας με πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των αναλυτικών τεχνικών.

	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
FAA	<ul style="list-style-type: none"> • Εύκολη στην χρήση • Εκτεταμένες εφαρμογές • Χαμηλά όρια ανίχνευσης 	<ul style="list-style-type: none"> • Μεγαλύτερη συγκέντρωση • Απαιτείται διάλυση δείγματος • Μόνο ένα χημ. στοιχείο την φορά
GFAA	<ul style="list-style-type: none"> • Καλή αποθήκευση εφαρμογών • Χαμηλότερα όρια ανίχνευσης από το FAA 	<ul style="list-style-type: none"> • Περιορισμένης λειτουργίας σε ποικιλία δειγμάτων • Χαμηλή εξαγωγή δείγματος • Μόνο ένα χημ. στοιχείο την φορά • Απαιτούνται ικανότητες από τον χειριστή
ICP	<ul style="list-style-type: none"> • Εφαρμογή σε πολλά χημ. στοιχεία • Καλή αποθήκευση εφαρμογών • Μεγάλη εξαγωγή δείγματος • Ενδιάμεσου τύπου ικανότητα χειρισμού • Γραμμική ακτίνα πάνω από πέντε τάξεις μεγέθους 	<ul style="list-style-type: none"> • Πολύ ακριβότερο • Απαιτείται διάλυση δείγματος • Πιθανότητα παρέμβασης άλλων χημικών στοιχείων
ICP / MS	<ul style="list-style-type: none"> • Εφαρμογή σε πολλά χημ. στοιχεία • Χαμηλές συγκεντρώσεις • Ισοτοπική ανάλυση • Ενδιάμεσου τύπου χειριστής ικανοτήτων 	<ul style="list-style-type: none"> • Το πιο ακριβό • Ελάχιστη αποθήκευση εφαρμογών • Απαιτείται διάλυση δείγματος
PIXE	<ul style="list-style-type: none"> • Εφαρμογή σε πολλά χημ. στοιχεία • Μη καταστρεπτική • Ελάχιστη προετοιμασία δείγματος 	<ul style="list-style-type: none"> • Απαιτεί εφαρμογή του τυπικού δείγματος • Αποτυπώματα του περιβλήματος και ακαθαρσίες του υποστρώματος αποτελούν πρόβλημα
XRF	<ul style="list-style-type: none"> • Εφαρμογή σε πολλά χημ. στοιχεία • Μη καταστρεπτική • Ελάχιστη προετοιμασία δείγματος 	<ul style="list-style-type: none"> • Απαιτεί εφαρμογή του τυπικού δείγματος • Αποτυπώματα του περιβλήματος και ακαθαρσίες του υποστρώματος αποτελούν πρόβλημα
NAA	<ul style="list-style-type: none"> • Εφαρμογή σε πολλά χημ. στοιχεία • Μη καταστρεπτική • Ελάχιστη προετοιμασία δείγματος • % σε ακτίνα γrb • Μεγάλη εξαγωγή δείγματος • Καλή αποθήκευση εφαρμογών 	<ul style="list-style-type: none"> • Παρέμβαση άλλων χημικών στοιχείων • Απαιτεί πλήρη εφαρμογή του τυπικού δείγματος • Απαιτεί άδεια εισόδου ώστε να μελετηθεί ο πυρηνικός αντιδραστήρας



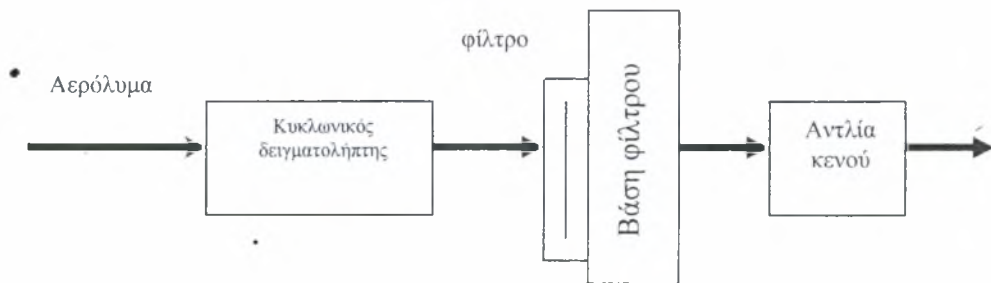
Σχήμα 4.10 - Σχηματική απεικόνιση της παραγωγικότητας των αναλυτικών τεχνικών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ & ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

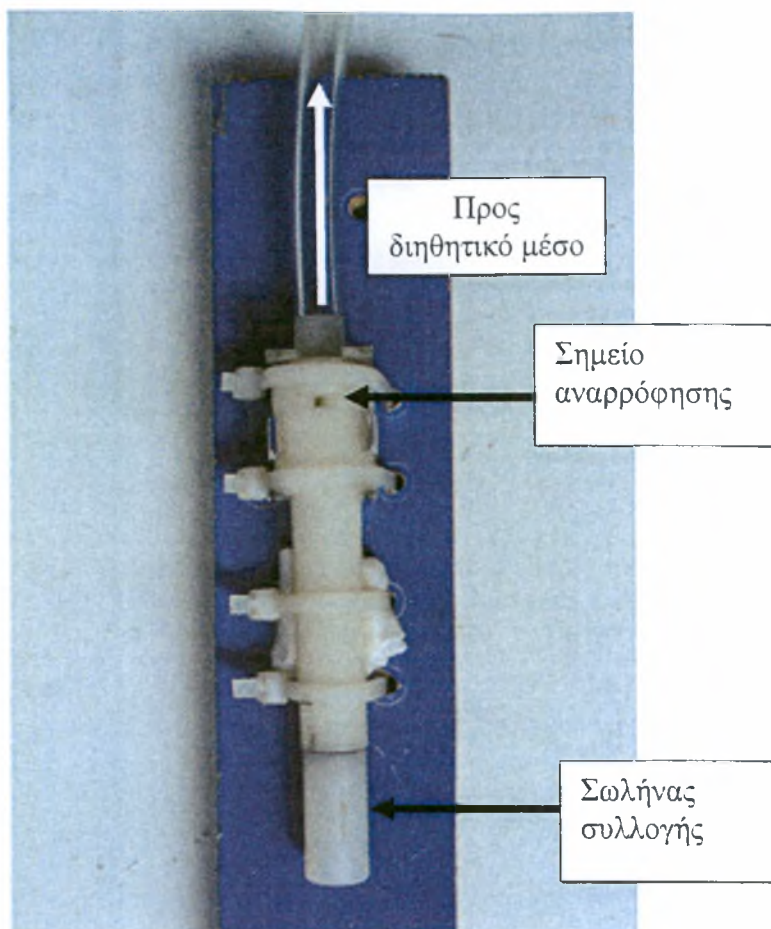
5.1 Περιγραφή της δειγματοληπτικής διάταξης

Ένας από τους στόχους της εργασίας ήταν η προκαταρτική δέσμευση αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης. Αυτό επιτεύχθηκε μέσω απλής δειγματοληπτικής διάταξης, όπως αυτή που παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5.1).



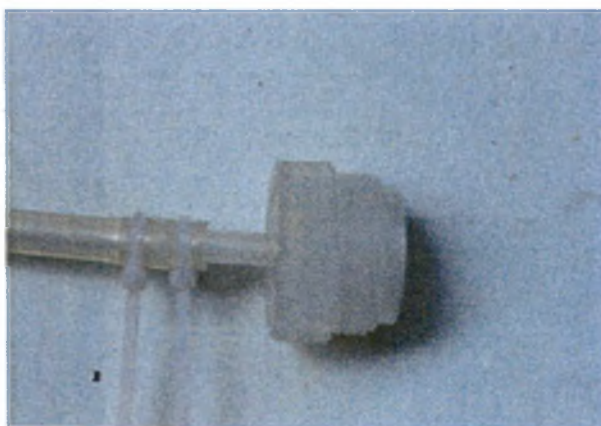
Σχήμα 5.1 – Σχηματική διάταξη συστήματος δειγματοληψίας για την προκαταρτική δέσμευση αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης.

Ο κυκλωνικός δειγματολήπτης κατατάσσεται στις αδρανειακές συσκευές δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα, ανήκει στις φυγοκεντρικές συσκευές και αυτό διότι ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι ο μηχανισμός της αδράνειας. Παρόλα ταύτα, συνολικά στο σύστημα δειγματοληψίας, ισχυρή παρουσία έχουν η βαρύτητα και η διήθηση. Τα συναφή στοιχεία θεωρίας έχουν αναλυθεί σε προηγούμενο αντίστοιχο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 3). Ο κυκλωνικός δειγματολήπτης, που χρησιμοποιήθηκε, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2 – Κυκλωνικός δειγματολήπτης (χειροποίητος), που χρησιμοποιήθηκε για την προκαταρκτική δέσμευση ατμοσφαιρικής αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης.

Η βάση του διηθητικού μέσου παρουσιάζεται στο *Σχήμα 5.3*.



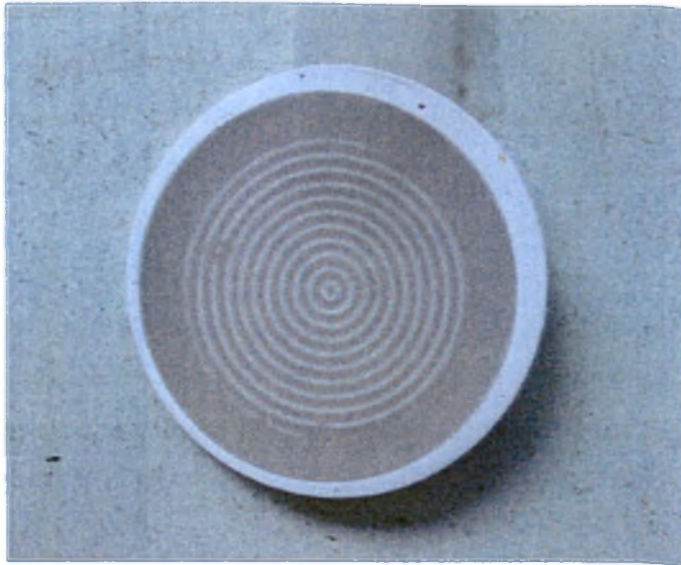
Σχήμα 5.3 - Βάση του διηθητικού μέσου.

Τέλος, η αντλία κενού που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Marvac Scientific Manufacturing Model B3) και φωτογραφία της παρουσιάζεται παρακάτω στο Σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.4 – Η αντλία κενού.

Το διηθητικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε κατατάσσεται στα διηθητικά μέσα μεμβράνης και είχε πόρους των περίπου 2 μm . Ο χρωματισμός που παρουσίαζε μετά το πέρας της δειγματοληψίας διάρκειας 4 ωρών είναι αυτή που φαίνεται στο Σχήμα 5.5.



Σχήμα 5.5 – Διηθητικό μέσο μετά από 4ωρη διάρκεια δειγματοληψίας.

5.2 Θεωρήσεις στην δειγματοληψία

Η δειγματοληψία ως διαδικασία, όπως προαναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 3), πρέπει να πληρεί κάποιες προδιαγραφές. Ο σκοπός, της συγκεκριμένης δειγματοληψίας, ήταν μόνο η προκαταρκτική δέσμευση αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης και η μετέπειτα ανάλυση της με ηλεκτρονική μικροσκοπία. Εντούτοις, επιδιώχθηκε η συλλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος, δεδομένου ότι για να επιτευχθεί, εν γένει, υπήρξαν ανασταλτικοί παράγοντες. Καταρχάς, θεωρείται ότι η δειγματοληψία ήταν ισοκινητική και ο αρχικός της σκοπός υπέδειξε μικρή διάρκεια και συχνότητα δειγματοληψίας. Όσον αφορά τους τοπογραφικούς παράγοντες, υπήρξε εναρμόνιση με τις βασικές απαιτήσεις, καθώς ο κυκλώνας αποτελούσε φυσικό αποδέκτη αερολύματος. Αν και, όπως έχει αναφερθεί, δεν υπάρχουν πρότυπες διαδικασίες για την επιλογή της θέσης της δειγματοληψίας, ακολουθήθηκαν πιστά οι κανόνες: α) η δειγματοληψία από την ατμόσφαιρα έγινε σε ύψος 2 m και διατηρήθηκε σταθερό, β) δεν υπήρξαν πολλά και ψηλά κτίρια πλησίον του σημείου αναρρόφησης, γ) το σημείο δεν ήταν εκτεθειμένο σε τοπικές πηγές εκπομπής (όπως καμινάδες), δ) η θέση της δειγματοληψίας ήταν προστατευμένη από τις καιρικές συνθήκες και από ενδεχόμενες φθορές και διέθετε απρόσκοπτη παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Οι ανασταλτικοί παράγοντες εντοπίζονται στους μετεωρολογικούς παράγοντες. Συγκεκριμένα, υπήρξε αντίθετη διεύθυνση ανέμου από αυτή της αναρροφόμενης του αερολύματος αλλά και βροχή σε μικρή περίοδο της

δειγματοληψίας (αλλά δεν υπάρχουν αυτόματα όργανα καταγραφής των παραπάνω μετεωρολογικών παραμέτρων, αφού αποτελούν εξοπλισμό σύγχρονων σταθμών μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης). Δυστυχώς, με βάση τα διατιθέμενα μέσα, δεν μπορεί να ελεγχθεί αν και κατά πόσο υπήρχε αλλοίωση του συλλεγμένου δείγματος. Άλλωστε, για την συγκεκριμένη συσκευή δεν υπάρχουν πρότυπες διαδικασίες, αφού δεν αποτελεί προϊόν της αγοράς ούτε πρότυπη συσκευή κάποιου οργανισμού (τύπου EPA), αλλά υπήρξε προσοχή για τήρηση του δείγματος αναλλοίωτο από παράγοντες που εντείνουν την αλλοίωση του (ακατάλληλα υλικά, συμπύκνωση ατμοσφαιρικής υγρασίας, κατακρήση σωματιδίων στα τοιχώματα, επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας κ.ά).

5.3 Περιγραφή της μεθόδου SEM

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική για τη μορφολογική μελέτη υλικών με αρκετά υψηλή ανάλυση, περίπου 10 nm, αν και για τα περισσότερα δείγματα περιορίζεται στα 50 nm. Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια, όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας (10 – 20 keV). Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Η διακύμανση στην ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα (CRT) ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό αναπαράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα. Η τάση λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κυμαίνεται από 2 – 50 kV.

Αναλυτικότερα, όταν σε ένα υλικό προσπέσει δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας, ένα μέρος των ηλεκτρονίων, ως φορτισμένα σωματίδια, αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού και υφίστανται ανελαστική σκέδαση. Έτσι, χάνουν ένα μέρος της αρχικής τους ενέργειας ιονίζοντας ταυτόχρονα τα άτομα, οπότε απελευθερώνονται από αυτά κάποια ηλεκτρόνια. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται τα λεγόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Επιπλέον, ηλεκτρόνια που σκεδάστηκαν ανελαστικά, αλλά έχουν ακόμα αρκετά μεγάλη ενέργεια εκπέμπονται πάνω από το δείγμα και αποτελούν τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.

Έτσι, η ανάλυση SEM χρησιμοποιεί τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, τα οποία συλλέγονται από δύο ανιχνευτές που βρίσκονται κοντά στο δείγμα, για να συνθέσει την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος.

Τα δείγματα που μπορούν να απεικονιστούν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι υλικά με αγώγιμες επιφάνειες. Στην περίπτωση που είναι μη αγώγιμα καλύπτονται με ένα στρώμα μετάλλου, συνήθως με χρυσό (επιχρύσωση) ή με γραφίτη. Η πληροφορία που μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο ενισχύεται με κατάλληλο σύστημα ενισχυτών και διαβιβάζεται στην είσοδο ενός καθοδικού σωλήνα (CRT). Η δέσμη του καθοδικού σωλήνα σαρώνει την οθόνη του και σχηματίζει την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος. Η φωτεινότητα της εικόνας διαμορφώνεται ανάλογα με την ένταση του ηλεκτρικού σήματος που φτάνει από τον ενισχυτή. Η διαδικασία αυτή είναι ταχύτατη ώστε η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος από τη δέσμη των ηλεκτρονίων και η σάρωση της οθόνης του καθοδικού σωλήνα για τη σύνθεση της εικόνας να θεωρούνται ταυτόχρονες και πραγματοποιούνται κατά μήκος ενός συστήματος οριζοντίων γραμμών που σχηματίζουν ένα πλαίσιο, το οποίο ονομάζεται ράστερ. Για κάθε σημείο του ράστερ στην επιφάνεια του δείγματος υπάρχει το αντίστοιχο σημείο στο ράστερ του CRT. Αν L είναι το μήκος κύματος του ράστερ της οθόνης του CRT και l το μήκος του ράστερ στην επιφάνεια του δείγματος, τότε η γραμμική μεγέθυνση θα είναι $M = L/l$.

5.4 Αποτελέσματα από την εφαρμογή της μεθόδου SEM

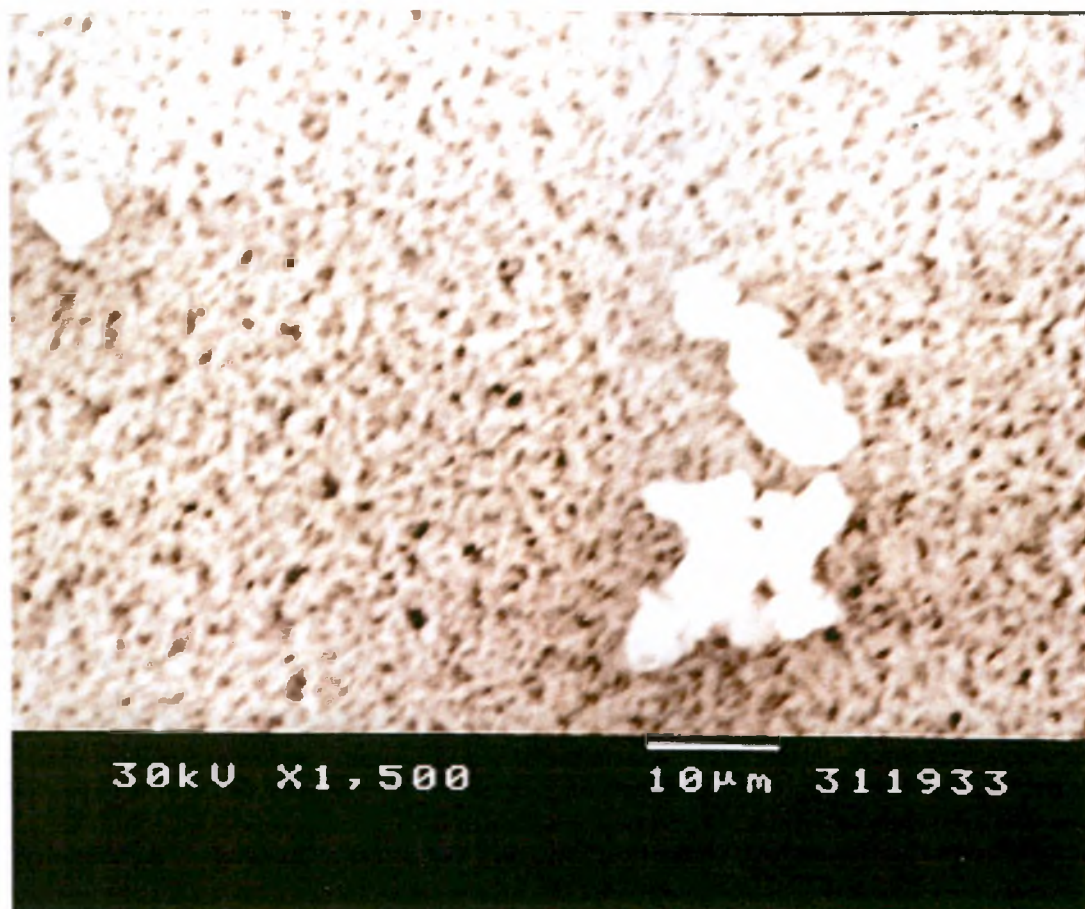
Μέσα στους αρχικούς στόχους οριοθετήθηκε και η εφαρμογή της μεθόδου SEM. Οι στόχοι ήταν η παρατήρηση λεπτών σωματιδίων, ο προσδιορισμός του σωματιδιακού μεγέθους και σχήματος και ο ενδεχόμενος προσδιορισμός κάποιου χημικού στοιχείου ή ένωσης. Τα αποτελέσματα σε μια πρώτη προσπάθεια που έγινε παρουσιάζεται στα Σχήματα 5.6, 5.7, 5.8..



Σχήμα 5.6 – Παρατήρηση σωματιδίων με την μέθοδο SEM στα 10µm.



Σχήμα 5.7 – Παρατήρηση σωματιδίων με την μέθοδο SEM στα 10 µm.



Σχήμα 5.8 – Παρατήρηση σωματιδίων με την μέθοδο SEM στα 10 μm.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Ανδρίτσος Ν., «Σημειώσεις μαθήματος: Τεχνολογία Βιομηχανικής Αντιρρόπανσης», Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
- Cooper C.D., Alley F.C., «Έλεγχος Αέριας Ρύπανσης», Εκδόσεις Τζιόλα, 3^η έκδοση, Θεσσαλονίκη 2002
- Διβάνης Σ., «Πειραματική και θεωρητική διερεύνηση των εκπομπών ρύπων σε εργοστάσιο πυρόλυσης ελαστικού», Μεταπτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2004
- Κουϊμτζής Θ., Φυτιανός Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., Βουτσά Δ., «Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος», University Studio Press, Θεσσαλονίκη 2004
- Κουϊμτζής Θ., Φυτιανός Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., «Χημεία Περιβάλλοντος», University Studio Press, Θεσσαλονίκη 1998
- Λαζαρίδης Μ., «Ατμοσφαιρική Ρύπανση με στοιχεία Μετεωρολογίας», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2005

Ξένη Βιβλιογραφία

- Brown L.M., Harrison R.M, Maynard A.L., “*Ultra Fine Particles in the Atmosphere*”
- Friedlander S.K., “*Smoke, dust, and Haze: fundamentals of aerosol dynamics*”, John Willey, 1997
- Hinds W.C., “*Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*”, John Willey, 2nd edition, 1999
- Noel de Nevers, “*Air Pollution Control Engineering*”, 1998
- Reist C.P., “*Aerosol science and Technology*”, McGraw Hill, 2nd edition, 1993
- Reist C.P., “*Introduction to Aerosol Science*”, McMillan, 1999
- Seinfeld J.H, Pandis S.P, “*Atmospheric Chemistry and Physics*”, John Willey, 1997
- Suzuki, Natalie M., “*Particulate Matter in BC: a Report on PM10 and PM2.5 up to 2000*”, Environment Canada, May 2003,

- http://env.gov.bc.ca/air/particulates/pdfs/pmreport_final/pmreportfinal_feb04.pdf
(πρόσβαση στις 20.10.2005)
- US Environmental Protection Agency, “*Integrated Sampling of Suspended Particulate Matter in Ambient Air*”, 1999,
<http://pubweb.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/inorganic/overvw2.pdf> (πρόσβαση στις 21.10.2005)
- US Environmental Protection Agency, “*Chemical Species Analysis of filter-collected Suspended Particulate Matter*”, 1999,
<http://pubweb.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/inorganic/overvw3.pdf> (πρόσβαση στις 21.10.2005)
- US Environmental Protection Agency, “*Particulate Matter Sampling*”, 450/2-80-004
APTI Course 435 *Atmospheric Sampling: Student Manual*, (πρόσβαση στις 21.10.2005)
- Van Grieken R., Harrison R.M., “*Atmospheric Particles (Series on Analytical and physical chemistry on Environmental systems)*”
- Vincent R.V., “*Practical Natural Gas Engineering*”, Pen Bell Books, 2nd edition, 1990
- Willeke K., Baron P.A., “*Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*”, John Willey, 1992
- WHO, “*Air Quality Guidelines for Europe*”, 2nd edition, WHO Regional Publications, European Series, No. 91

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Filter Type, (Major Manufacturer, and Catalog No. or Trade Name)	Filter Size	Physical Characteristics	Chemical Characteristics	Compatible Analysis Methods ¹	Cost per Filter	No. of Filters per Box
Ringed Teflon [®] membrane (Gelman Scientific, Ann Arbor, MI; Teflon [®] R2PJ047, R2PJ037)	25 mm	Thin membrane stretched between polymethylpentane ring. White surface, nearly transparent. Minimal diffusion of transmitted light. High particle collection efficiencies. Cannot be accurately sectioned. 1.2, 2.0, 3.0, 5.0 and 10µm pore sizes (determined from liquid filtration). Melts at ~60°C. High flow resistance.	Usually low blank levels, but several contaminated batches have been found. Made of carbon-based material, so inappropriate for carbon analysis. Inert to adsorption of gases. Low hygroscopicity. Low blank weight.	Gravimetry, OA, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC	\$3.78	50
	37 mm				\$4.04	50
	47 mm				\$4.38	50
Ringed Teflon [®] membrane (Pallflex, Putnam, CT)	25 mm	Thin film of Teflon [®] attached to polyolefin ring without adhesive.	Made of carbon-based material, so inappropriate for carbon analysis. Inert to adsorption of gases. Low hygroscopicity. Low blank weight.	Gravimetry, OA, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC	\$2.36	25
	37 mm				\$2.50	25
47 mm						

Backed Teflon [®] membrane (Gelman Scientific, Ann Arbor, MI; "Zeflon [®] ", 2µm, P5PJ037 or P5PJ047, 1µm, P5PL037 or P5PL047)	37 mm	Thin membrane mounted on thick polypropylene backing. White opaque surface, diffuses transmitted light. High particle collection efficiencies. Melts at ~60°C. High flow resistance. 1 µm and 2 µm pore sizes.	Usually low blank levels. Made of carbon-based material, so inappropriate for carbon analysis. Inert to adsorption of gases. Higher background levels for XRF and PIXE than Teflon [®] owing to greater filter thickness. Low hygroscopicity. High blank weight.	Gravimetry, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC	\$1.98	50
	47 mm				\$2.30	50
	20.3 x 25.4cm				\$29.40	25
Backed Teflon [®] membrane (Pallflex, Putnam, CT)	25 mm	TFE porous membrane on TFE support. Smooth surface. 0.30 µm @ 99% efficiency.	Neutral pH. Usually low blank levels. Made of carbon-based material, so inappropriate for carbon analysis. Inert to adsorption of gases. Higher background levels for XRF and PIXE than Teflon [®] , due to greater filter thickness. Low hygroscopicity. High blank weight. Retains average tare weight of 7.6 grams.	Gravimetry, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC	\$2.14	50
	37 mm				\$2.57	50
47 mm						
Nylon membrane, (Gelman Scientific, Ann Arbor, MI; "Nylasorb", #66509)	47 mm	Thin membrane of pure nylon. White opaque surface, diffuses transmitted light. 1µm pore size. Melts at ~60°C. High flow resistance.	High HNO ₃ collection efficiency. Passively adsorbs low levels of NO, NO ₂ , PAN, and SO ₂ . Low hygroscopicity. Low blank weight.	IC, AC	\$1.70	100
	90 mm				\$5.00	50

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Silver membrane (Millipore Corp., Marlborough, MA)	25 mm ²	Thin membrane of sintering, uniform metallic silver particles. Grayish-white surface diffuses transmitted light. Melts at ~350°C. High flow resistance.	Resistant to chemical attack by all fluids. Passively adsorbs organic vapors. Low hygroscopicity. High blank weight.	Gravimetry, XRD)	\$2.71	50
	37 mm ²				\$3.88	25
Cellulose esters membrane (Millipore Corp., Marlborough, MA; "Nitrocellulose")	37 mm	Thin membrane of cellulose nitrate mixed esters, and cellulose acetate. White opaque surface diffused transmitted light. 0.025, 0.05, 0.1, 0.22, 0.30, 0.45, 0.65, 0.80, 1.2, 3.0, 5.0, and 8.0 μm pore sizes. Melts at ~70°C. High flow resistance.	High hygroscopicity. Negligible ash content. Dissolves in many organic solvents. Low hygroscopicity. Low blank weight.	Gravimetry, GM, TEM, SEM, XRD Biomedical applications	\$0.70	100
	47 mm ²				\$0.67	100
Polyvinyl Chloride membrane (Millipore Corp., Marlborough, MA)	25 mm	Hospital-grade polyvinyl chloride membrane. White opaque surface, diffuses transmitted light. 0.2, 0.6, 0.8, 2.0, and 5.0 μm pore sizes. Melts at ~50°C. High flow resistance.	Dissolves in some organic solvents. High hygroscopicity. Low blank weight.	XRD)	\$0.76	100
	37 mm				\$1.03	100
	47 mm				\$1.19	100

Polycarbonate membrane (Corning CoStar, [formerly Nuclepore Corp.], Cambridge, MA; #11129) (Poretics, Mnnetonka, MN)	25 mm	Smooth, thin, polycarbonate surface with straight through capillary holes. Used for particle size classification. Light gray surface, nearly transparent. Minimal diffusion of transmitted light. Low particle collection efficiencies. <70% for some larger pore sizes. Retains static charge. 0.1, 0.3, 0.4, 0.6, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 8.0, 10.0, and 12.0 μm uniform pore sizes. Melts at ~60°C. Moderate flow resistance.	Low blank levels (made of carbon- based material, so inappropriate for carbon analysis). Low hygroscopicity. Low blank weight.	Gravimetry, OA, OM, SEM, XRF, PIXE	\$0.32	100
	37mm				\$0.44	100
	47mm ²				\$0.51	100
Pure quartz-fiber (Pallflex Corp., Putnam, CT; 2500 QAT-11P)	25 mm	Mat of pure quartz fibers. White opaque surface, diffuses transmitted light. High particle collection efficiencies. Soft and friable edges flake in most filter holders. Melts at >900°C. Moderate flow resistance.	Pre-washed during manufacture- low blank levels for Ion Contains large and variable quantities of Al and Si. Some batches contain other metals. Passively adsorbs organic vapors. Adsorbs little HNO ₃ , NO ₂ , and SO ₂ . Low hygroscopicity.	ICP/AES, ICP/MS, IC, AC, T, TOR, TMO, TOT, OA	\$1.10	100
	37 mm				\$0.62	25
	47 mm				\$0.50	25
	20.3 x 25.4 cm				\$6.70	25

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Mixed quartz-fiber (Whatman Corp., Hillsboro, OR; QM/A #1861865	37 mm	Quartz (SiO ₂) fibers with ~5% borosilicate content. White opaque surface, diffuses transmitted light. High particle collection efficiencies. Some batches can melt at ~500°C. Effects on thermal carbon analysis are unknown. Becomes brittle when heated. Low flow resistance.	High blank weight. Contains large and variable quantities of Na, Al, and Si in all batches. Variable levels of other metals are found in many batches. Passively adsorbs organic vapors. Adsorbs little HNO ₃ , NO ₂ , and SO ₂ . Low hygroscopicity. High blank weight.	Gravimetry, XRF, PIXE, AA, ICP/AES, ICP/MS for some metals, IC, AC, T, TOR, TMO, TOT	\$0.67	100
	47 mm				\$0.74	100
	20.3 x 25.4 cm				\$6.40	25
Cellulose-fiber 41 (Whatman Corp., Hillsboro, OR; #1411047)	25 mm	Thick mat of cellulose fibers, often called a "paper" filter. White opaque surface, diffuses transmitted light. Low particle collection efficiencies, <70% for some variations of this filter. High mechanical strength. Burns at elevated temperatures (~150°C, exact temperature depends on nature of particle deposit). Variable flow resistance.	High purity, low blank levels. Made of carbon-based material, so inappropriate for carbon analysis. Adsorbs gases, especially water vapor. Most appropriate for adsorbing gases such as HNO ₃ , SO ₂ , NH ₃ , and NO ₂ when impregnated with reactive chemicals. High hygroscopicity. High blank weight.	Gravimetry, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC	\$0.10	100
	47 mm				\$1.05	100

Cellulose-fiber 3JET (Whatman Corp., Hillsboro, OR; #3031F915	47 mm		High purity, low blank levels. Made of carbon-based material, so inappropriate for carbon analysis. Adsorbs gases, especially water vapor. Most appropriate for adsorbing gases such as HNO ₃ , SO ₂ , NH ₃ , and NO ₂ when impregnated with reactive chemicals. High hygroscopicity. High blank weight.	Gravimetry, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC	\$0.17 ^a	100
	46x47 cm				\$7.28	25
Teflon [®] -coated glass-fiber (Pallflex, Putnam, CT; TX4011120)	37 mm	Thick mat of borosilicate glass fiber with a layer of Teflon [®] on the surface. Glass fiber supporting Teflon [®] is shiny. High particle collection efficiencies. Glass melts at ~500°C. Teflon [®] melts at ~60°C. Low flow resistance.	Low blank levels for ions (glass backing and carbon content make it less suitable for elemental and carbon analyses). Inert to adsorption of HNO ₃ , NO ₂ , and SO ₂ . Low hygroscopicity. High blank weight.	Gravimetry, IC, AC	\$0.60	100
	47 mm				\$0.63	100
Glass fiber (Celman Scientific, Ann Arbor, MI; Type A/E)	25 mm	Borosilicate glass fiber. White opaque surface, diffuses transmitted light. High particle collection efficiencies. Melts at ~500°C. Low flow resistance.	High blank levels. Adsorbs HNO ₃ , NO ₂ , SO ₂ , and organic vapors. Low hygroscopicity. High blank weight.	Gravimetry, OA, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, IC, AC	\$0.14	500
	47 mm				\$2.40	100
	20.3 x 25.4 cm				\$12.90	100
	(available in 13 mm to 293 mm sizes)					



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000089108